



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA SKLOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ PRO
DENTÁLNÍ APLIKACE**

FABRICATION OF DENTAL GLASS-CERAMICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tereza Hasalíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1327/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Tereza Hasalíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Příprava sklokeramických materiálů pro dentální aplikace

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je příprava a charakterizace materiálu na bázi sodno–lithné sklokeramiky.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tereza Hasalíková
student(ka)

Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem sklokeramických materiálů a jejich použitím ve stomatologii. V dnešní době je kladen důraz především na zdravotní nezávadnost materiálu, schopnost přizpůsobit se hostitelské tkáni, na mechanické vlastnosti, cenovou dostupnost, snadnou a rychlou výrobu, estetiku a rychlou rekonvalescenci pacienta. Teoretická část práce se věnuje různým materiálům z různých vstupních surovin používaných pro zubní náhrady. Zvláštní pozornost je věnována sklokeramickým a keramickým biomateriálům, jejich přípravě, tepelnému zpracování a testování zdravotní nezávadnosti. Experimentální část se věnuje přípravě práškových materiálů metodou sol-gel. Z většího počtu vzorku byly vybrány ty, u nichž proběhla gelace a vykazovaly dobré výsledky z XRD a žárové mikroskopie. Vybrané vzorky byly následně podrobeny tepelnému zpracování za vzniku sklokeramického materiálu. Produkty byly charakterizovány z hlediska fázového složení pomocí XRD, z hlediska chování za vyšších teplot pomocí analýzy TG-DTA, žárové mikroskopie a z hlediska morfologie připravených částic pomocí SEM analýzy.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the study of glass-ceramic materials and their use in dentistry. Nowadays, studies are placed on health harmless of the material, the biological ability to adapt to the host tissue, mechanical properties, affordability, easy and fast production, aesthetics and quick recovery of the patient. The theoretical part of the work deals with various materials from various input materials used for dental substitutes. Special attention is paid to glass ceramic and ceramic biomaterials, their preparation, heat treatment and health testing. The experimental part deals with the preparation of powder materials by the sol-gel method. Of the larger number of samples, those were selected for gelation and showed good XRD and heat microscopy results. The selected samples were subsequently subjected to heat treatment to form a glass ceramic material. The products were characterized by XRD phase composition in terms of phase temperature behavior by TG-DTA analysis, heat microscopy and SEM morphology analysis of prepared particle.

KLÍČOVÁ SLOVA

sklokeramika, biokeramika, sol-gel, syntéza, biomateriál, dentální, charakterizace

KEYWORDS

glass-ceramic, bioceramic, sol-gel, synthesis, biomaterial, dental, characterization

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HASALÍKOVÁ, Tereza. *Příprava sklokeramických materiálů pro dentální aplikace* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115727>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Eva Bartoníčková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Evy Bartoníčkové PhD., a že jsem správně citovala všechny použité zdroje. Bakalářská práce je majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana Fakulty chemické VUT.

.....
Tereza Hasalíková

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří hlavně mé vedoucí paní Ing. Evě Bartoníčkové PhD. za její pomoc, konzultace, korekturu práce, za odborné a užitečné rady, a hlavně za veškerý čas, který mi věnovala. Dále bych ráda poděkovala panu Ing. Jiřímu Másilkovi PhD. za ochotu při měření a vyhodnocení XRD analýz, Ing. Silvestru Figallovi PhD., Ing. Jiřímu Švecovi PhD., Ing. Janu Vojtíškově a Ing. Petru Hrubému za pomoc při zpracování experimentální části. Poděkování patří i mým nejbližším za podporu během celého studia.

OBSAH

ÚVOD	7
CÍL PRÁCE.....	8
1 Teoretická část.....	9
1.1 Zuby (<i>dentes</i>).....	9
1.1.1 Stručná anatomie	9
1.1.2 Chemické složení zubní tkáně.....	10
1.2 Biomateriály pro dentální aplikace	12
1.2.1 Kovové materiály	12
1.2.2 Polymerní materiály	12
1.2.3 Keramické materiály	13
1.3 Bioaktivní keramika a sklokeramika ve stomatologii	14
1.3.1 Bioaktivní 45S5.....	14
1.3.2 MTA (Mineral Trioxide Aggregate)	15
1.3.3 Sklokeramika na bázi lithium disilikátu ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	15
1.3.4 Komerční biokeramické materiály	17
1.4 Příprava bioaktivní sklokeramiky	17
1.4.1 Metoda sol-gel.....	17
1.4.2 Příprava tavením	18
1.5 Testování biomateriálů	19
1.5.1 Testování cytotoxicity	19
1.5.2 Testování genotoxicity	20
1.5.3 Testování in-vitro v simulované tělní tekutině	20
1.5.4 Testování v umělých slinách	21
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
2.1 Použité chemikálie a přístroje	23
2.2 Stanovení použitých látek	23
2.2.1 Stanovení SiO_2 v lithném vodním skle	24
2.2.2 Stanovení obsahu SiO_2 v Levasilu CS40-125	24
2.3 Příprava práškového materiálu.....	24
2.3.1 Syntéza sol-gel	24

2.3.2	Gelace.....	25
2.3.3	Sušení	26
2.3.4	Tepelné zpracování	26
2.3.5	Hydratace	27
2.3.6	Příprava sklokeramického povlaku	27
2.4	Charakterizace připraveného materiálu.....	27
2.4.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	27
2.4.2	Žárová mikroskopie.....	28
2.4.3	Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA) ...	28
2.4.4	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	28
3	VÝSLEDKY A DISKUSE	30
3.1	Stanovení obsahu SiO ₂ ve vodních sklech	30
3.2	Syntézy sol-gel a charakterizace	31
3.2.1	Sušení pomocí infračervených sušících vah.....	33
3.2.2	Fázové složení připravených produktů	34
3.2.3	Žárová mikroskopie.....	36
3.2.4	Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA) ...	39
3.2.5	Výsledky XRD analýzy po výpalu	42
3.2.6	Hydratace produktů	44
3.2.7	XRD analýza vzorků po hydrataci	45
3.2.8	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	46
3.2.9	Příprava sklokeramického povlaku	49
4	ZÁVĚR.....	50
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	51
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	56
	SEZNAM PŘÍLOH	
	PŘÍLOHY	

ÚVOD

Materiály používané pro zubní náhrady mají bohatou historii sahající až do dob starověku. Dříve lidé nahrazovali chybějící zubní korunky materiály dostupné v přírodě (dřevo, tkaniny, kosti zvířat a později i kovem). Rozvoj lékařství, anestezie a péče o pacienty v kombinaci s rozvíjejícími se technologiemi daly za vznik mnohem sofistikovanějším materiálům a lékařským postupům. Zaměříme-li se na moderní biomateriály, lze je rozlišit několika kategorií. První skupinou jsou materiály bioinertní, dále materiály bioaktivní, a nakonec materiály bioresorbovatelné. První z uvedených se používá převážně pro mechanicky namáhané implantáty, popřípadě jako náhrada zubního kořene. Bioaktivní materiály jsou nejčastěji používané pro zubní náhrady a lze je zařadit bioaktivní skla, sklokeramiku a keramiku. Materiály resorbovatelné jsou kompletně vstřebány lidskou tkání bez vzniku látek negativně ovlivňující organismus.

V dnešní době převládá snaha vytvořit materiál, který se bude svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi co nejvíce podobat lidské kostní, v tomto případě zubní tkáni. Rostou také nároky na mechanické a estetické vlastnosti, schopnost biokompatibility a bioaktivity. Připravený materiál musí být charakterizován a k tomu se využívá analytických metod. Pro příklad uvádím Rentgenovou difrakční analýzu (XRD), žárovou mikroskopii (ŽM), Ramanovu a infračervenou spektroskopii a studium částic pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Materiál samozřejmě nesmí do organismu uvolňovat látky, které by byly pro tělo jakýmkoli způsobem škodlivé. Důsledkem toho se provádí testování pro prokázání účinků látky na živou tkáň, popřípadě na buňky. Tyto testy dělíme na in-vivo a in-vitro. Testy in-vitro se provádějí z důvodu etiky a šetrnosti k živočichům a poskytují rychlé a spolehlivé výsledky. Mezi tyto testy řadíme testy v uměle připravených tělních tekutinách (testy v simulované tělní tekutině (SBF), v umělých slinách atp.), bakteriích a buňkách. Jakmile jsou tyto testy vyhovující, přistupuje se k testům přímo v živých organismech čili in-vivo a následně pak klinickými studiemi.

CÍL PRÁCE

Podstatou této bakalářské práce je příprava a charakterizace materiálu na bázi sodno-lithné sklokeramiky.

Cíle, kterých má být dosaženo:

1. Syntéza práškového materiálu pomocí precipitačních a sol-gel technik.
2. Charakterizace připravených produktů.

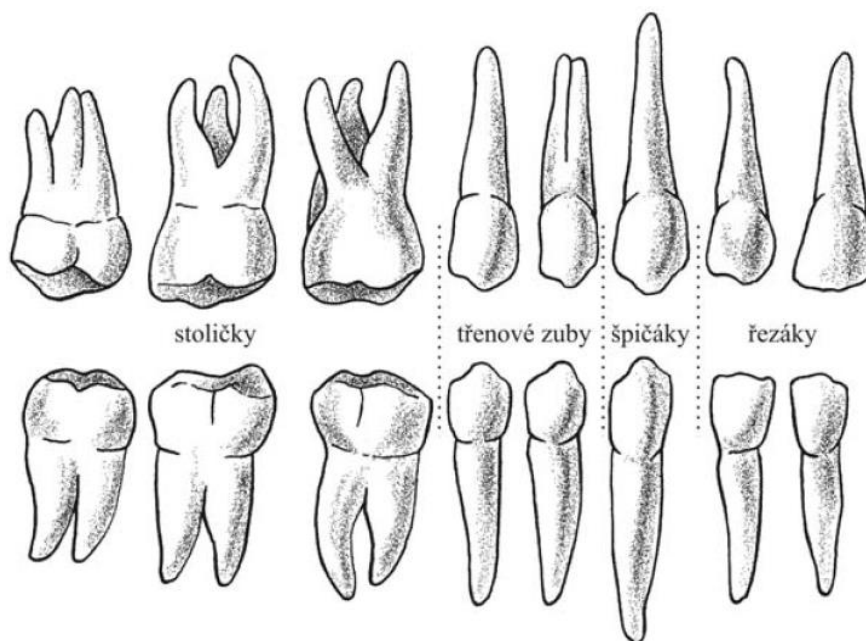
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Zuby (*dentes*)

Zuby jsou kostní útvary nacházející se ve střední a dolní třetině obličejové části lebky (*splan-chocrania*). Jsou obklopeny měkkými tkáněmi a pevně umístěny v horní (*maxila*) a dolní čelisti (*mandibula*). Základní funkcí chrupu dospělého člověka je uchopování, mechanické zpracování přijímané potravy a její následné rozmělnění. Soubor zubů uspořádaných do oblouku se nazývá chrup, ozubení nebo také dentice. Člověk během svého života získá dvě po sobě následující generace zubů. Jedná se o chrup dočasný (*dentes decidui*), a chrup trvalý (*dentes permanenti*). Obě generace chrupu se vzájemně liší jak velikostí, tak počtem jednotlivých zubů a jejich funkcí. [1] [2]

1.1.1 Stručná anatomie

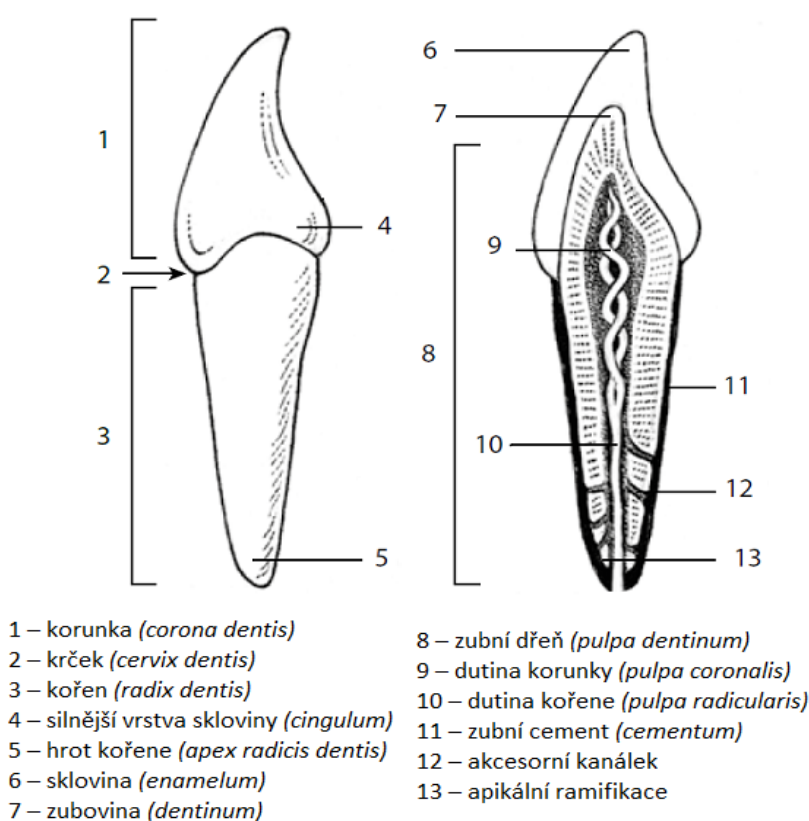
Trvalý chrup je tvořen celkem dvaatřiceti zuby a je pomyslně rozdělen do dvou navzájem symetrických kvadrantů pro každou čelist. V jednom kvadrantu se nachází celkem osm zubů, konkrétně dva řezáky, jeden špičák, dva zuby třenové a tři stoličky (za předpokladu prořezání zubů moudrosti). [1]



Obr. 1: Morfologie trvalých zubů pravé poloviny horního a dolního zubního oblouku, přední pohled [1]

Morfologicky lze lidský zub rozdělit na čtyři části, a to konkrétně na: korunku, krček, kořen a dřeňovou dutinu. Korunkou (*corona dentis*) je míněna viditelná část zubu, jejíž povrch je mechanicky namáhán. Korunky mohou být jednorbolkové, což se týká především řezáků a špičáků, nebo víceorbolkové (třenové zuby a stoličky), které se vyznačují velkou plochou pro mělnění potravy. U víceorbolkových korunek se setkáváme množstvím rýh (*fissurae*), které se sbíhají přibližně ve středu korunky a tvoří tak jamku (*foveae*). Antropologicky a embryologicky

Kořen (*radix dentis*) je dutá, protáhlá část zubu nacházející se v měkkých tkáních čelistí a bývá umístěn ve speciálním zubním lůžku (*alveolu*), k němuž se napojuje systémem vláken, jemuž se říká ozubice. Konce kořenů tvoří hroty, skrze které mohou procházet nervy a cévy. Počet kořenů se může lišit, zpravidla bývají dva až tři, popřípadě mohou srůst k sobě. Uvnitř zubu se nachází dřevná dutina (*cavitas dentis*), která začíná v korunce každého zubu, a poté sestupuje až do kořenů, což umožňuje vstup nervově–cévních svazků dovnitř zubu. [1], [2], [3]



Obr. 2: Schematické zobrazení struktury zubu – části a substance zubů. Převzato a upraveno z [2]

1.1.2 Chemické složení zubní tkáně

Na povrchu každého zdravého zubu se nachází zubní sklovina (*enamelum*). Její tloušťka se ale významně liší například na řezacích hranách, kdy může dosahovat až 2,5 mm, a na zubním krčku, kde je nejtenčí. Barva skloviny je bílá, ale v tenkých oblastech může být mírně nažloutlá kvůli prosvítající zubovině. Díky svému složení a struktuře se jedná o nejtvrdší materiál lidského těla. Hlavní složku tvoří anorganické sloučeniny, převážně hydroxyapatit (87 %), následně pak voda (11 %) a zbytek představují organické látky (enameliny, amelogeniny). [3]

Struktura zubní skloviny je tvořena pěti až šestibokými do sebe zapadajícími hranoly o velikosti $5 \times 9 \mu\text{m}$, kterým se odborně říká prizmata. Ta jsou uspořádána do spirálovitých, navzájem zkřížených a propletených svazků, což má za následek již zmíněnou vysokou pevnost a tvrdost. Jestliže dojde k mechanickému poškození, abrazi či naleptání skloviny, není její obnova možná, protože buňky pro tvorbu skloviny zanikají v brzkém věku. [3]

Pod vrstvou zubní skloviny se nachází základní hmota zubu – zubovina (*dentinum*, *dentin*). V porovnání se sklovinou obsahuje pouze 45 % hydroxyapatitu (starší zdroj uvádí 75 % anorganických látek včetně hydroxyapatitu), 30 % organických látek bílkovinné povahy (kolageny) a 25 % vody. [2] Skládá se z válcovitých buněk (odontoblastů), které jsou schopny produkovat kolagen a další organické látky. Výplň mezi buňkami tvoří mezibuněčná hmota obsahující jednak kolagenová vlákna a také amorfní složku z proteoglykanů. Na rozdíl od zubní skloviny je možné její neustálé obnovování díky přítomnosti odontoblastů, které nezanikají s vývojem zubů na rozdíl od buněk pro tvorbu skloviny. Dentin můžeme dále dělit na primární, sekundární a terciární. [2]

Další složkou zubu je zubní cement (*cementum*), jehož produkci zajišťují specializované buňky (cementoblasty) během procesu nazývaného cementogeneze. Hydroxyapatit je zde zastoupen ze 65 %, kolageny představují 23 % hmotnosti a zbytek cementu tvoří voda. Svou strukturou se cement téměř neliší od běžné hutné kosti. Bezbuněčný cement, obsahující vysoký podíl minerálů, tvoří vrchní dvě třetiny délky kořene, a má za úkol uchytit vlákna ozubice. Buněčný cement se skládá z lamel obsahující velké množství dutinek vyplněných hvězdovitými cementocyty, jejichž napojení na kanálky umožňují kontakt cementocytů s ozubicí, která tak zabezpečí jejich výživu. [2], [3]

Vnitřní prostor uvnitř zubů vyplňuje zubní dřev (pulp dentis), která se na pohled jeví jako měkká světle růžová tkáň obsahující vazivo, nervy, lymfatické a krevní cévy. Penetrace zubního kazu vede k zanesení zubní dřevě a vzniku zánětu až nekróze. [3]

Hlavní prvky	Biologické apatity (hm. %)			Hydroxyapatit (hm. %)
	Sklovina	Zubovina	Kost	
Ca	36,1	35,0	26,7	39,9
P	17,3	17,1	12,47	18,5
Na	0,2	0,20	0,731	
K	0,3	0,07	0,055	
Mg	0,5	1,2	0,436	
F	0,016	0,017	0,07	
Cl	0,3	0,03	0,08	
(CO ₃) ²⁻	3,0	4,000	3,48	
Ca/P*	1,613	1,582	1,355	1,667

* molární poměr

Obr. 3: Přibližné složení biologických apatitů a syntetického hydroxyapatitu. Převzato a upraveno z [4]

1.2 Biomateriály pro dentální aplikace

Primitivní výroba a vůbec první myšlenky nahradit části lidského těla jinými materiály se datují přibližně 2500 let př. n. l. ve starověkém Egyptě. Nejstarší dentální implantáty byly ze slonoviny, zvířecích zubů nebo kamenů, ale objevují se i snahy o „opravu“ poškozených zubů zlatými výplněmi. Zlato a slonovina byly používány v 16. a 17. století. Počátkem 18. století se objevily první pokusy o transplantaci zubu jednoho pacienta druhému. Postupem času a s vědeckým pokrokem se objevovaly materiály s obsahem platiny, oceli, iridia, stříbra atd.. Velký rozvoj biomateriálů začal ve třicátých letech 20. století, kdy se objevuje Vitalium, slitina kobaltu, chromu a molybdenu, která vykazovala bioinertní vlastnosti a byla využívána i pro chirurgii a ortopedii. S vývojem polymerů a bioaktivní keramiky narůstá trend nahradit kovové materiály keramickými či polymerními. [5]

1.2.1 Kovové materiály

Kovové materiály se řadí do kategorie anorganických materiálů, které se z medicínského hlediska označují také jako materiály bioinertní, což znamená, že jsou netečné vůči tkáni, se kterou přichází do kontaktu. Ve struktuře takových materiálů ale lze nalézt mimo kovových prvků i velmi malá množství prvků nekovových, a to například uhlík, kyslík a dusík. Aby bylo možné použít tyto materiály jakožto kostních či kloubních náhrad, musí pochopitelně splňovat náročné požadavky, kterými jsou odpovídající fyzikální a mechanické vlastnosti, biokompatibilita a také odolnost vůči korozi. [6]

Aby implantát plnil v lidském těle svou funkci, nesmí dojít k jeho korozi, k čemuž dochází u všech kovů mimo ušlechtilé kovy. Během koroze dochází k přenosům elektronů z jednoho materiálu na druhý. Kov elektrony ztrácí a vznikají ionty daného kovu. Ionty se mohou rozpouštět a difuzí projít tělní tekutinou. Uvolněné elektrony mohou dále reagovat s rozpuštěným kyslíkem nebo s ionty. V těle by tedy vznikl jakýsi primitivní elektrochemický článek. Na kovy lze nahlížet jako na vhodný materiál pro medicínské aplikace, vzhledem k jejich modulu pružnosti, mezi kluzu a houževnatosti. Při volbě materiálu je dobré zvolit takový, který se bude svým modulem pružnosti podobat kostní tkáni, do níž má být implantován. Bude tak zajištěno nejlepší možné spojení a minimální poškození kosti, která se stýká s implantátem. [6]

Příkladem slitiny, která je hojně využívána na výrobu implantátů je nitinol (slitina Ni–Ti), slitina Ti–6Al–4V, Ti–13Nb–13Zr, Ti–15Mo–2,8Nb a další slitiny titanu, jehož výhody spočívají hlavně v relativně nízké hustotě ($4,5 \text{ g/cm}^3$), dostatečné pevnosti, biokompatibilitě a výborné odolnosti vůči korozi, přičemž se pasivuje vrstvou TiO_2 . Zároveň se ale v poslední době ukázalo, že titan používaný v zubních implantátech může u některých jedinců vyvolávat alergickou reakci. [5]

1.2.2 Polymerní materiály

Nejvýznamnějším polymerním materiálem využívaný pro dentální aplikace je poly(methyl)metakrylát (PMMA), transparentní akrylát, řadící se do skupiny termoplastů. Mezi jeho vlastnosti patří: nízká hustota, dobrá kompatibilita, rozměrová stálost, nepřítomnost chuti a toxicity, nerozpustnost v tělních tekutinách a chemická odolnost. Za negativum se však považuje možná zbytková toxicita monomeru (methylmetakrylátu) a jeho účinek na tkáně v dutině ústní,

případně sklon k deformaci. Deformací mohou vznikat praskliny, které umožní vstup bakteriím či kvasinek dovnitř implantátu. PMMA nabízí ale i přesto širokou oblast využití v medicíně. Dalšími příklady polymerních dentálních materiálů jsou UHMW-PE (polyethylen s vysokou molekulovou hmotností) a polytetrafluorethylen (PTFE) [7], [8]

1.2.3 Keramické materiály

Keramických biomateriálů existuje celá řada a věnovat se všem není pochopitelně možné, proto se zde zaměříme na nejvýznamnější a často využívané skupiny keramik používané v současné době. Keramické materiály pro dentální aplikace můžeme rozdělit na dvě základní skupiny, a to na oxidovou keramiku, kam patří keramika na bázi oxidu zirkoničitého nebo hlinitého, a dále na sklokeramiku, kam řadíme leucitové výplně a materiály z lithium disilikátu. Důvody, proč je keramika tolik využívána jsou například bioinertnost, chemická odolnost, mechanické vlastnosti, možnost pracovat s koeficientem teplotní roztažnosti, což umožní spojení s kovovým vyztužením implantátu, dále také estetika a mnoho dalších důvodů, které budou zmíněny u konkrétních typů keramických a sklokeramických materiálů v podkapitolách níže.[9] [10]

Nepočtenější zastoupení v produkci mají kovokeramické systémy (70 až 80 %), kam lze zařadit například leucitovou sklokeramiku, která ve své skelné matici obsahuje rovnoměrně rozmístěné krystalické částice leucitu (KAlSi_2O_6). Nové metody a technika vedly ke zdokonalení kovokeramických materiálů a dala za vznik materiálům celokeramickým. Keramiku lze klasifikovat vícero způsoby. Například dělením na kompozitní a jednofázovou keramiku (zde lze zařadit celokeramické implantáty). Složitější dělení se odvíjí od podílu krystalické fáze na živcovou (skelnou), částečně krystalickou a polykrytalickou keramiku. [10]

Jestliže budeme pracovat s kovokeramickým systémem, mohou se na přípravu zubní korunky použít různé typy dentální keramiky. Na kovovou konstrukci se nejprve nanese vrstva keramiky s vysokým zastoupením krystalického podílu, též nazývána jako opakní vrstva. Tato vrstva je málo propustná pro světlo a skryje tak tmavé zabarvení kovové konstrukce. Další vrstvou je vrstva dentinu, na niž se nanáší vrstva skloviny se zaručenými optickými vlastnostmi, které dodají implantátu autentický vzhled. Podle požadované velikosti implantátu může být některá vrstva nanášena vícekrát, ovšem po nanesení jakékoli vrstvy, musí být implantát vypálen. Celokeramický implantát naproti tomu jeden kompaktní kus na nějž se nanáší minimálně jedna pro světlo propustnější keramická vrstva. [10]



Obr. 4: Umístění zubního implantátu v dásni a kosti [11]

1.3 Bioaktivní keramika a sklokeramika ve stomatologii

Bioaktivní sklokeramika je anorganický materiál obsahující krystalickou (keramickou) a amorfní (skelnou fázi). Nejdůležitějším parametrem pro sklokeramiku je biokompatibilita. Sklokeramika musí být netoxická a nesmí uvolňovat škodlivé látky do organismu ani nesmí bránit jakémukoli biologickému procesu uvnitř buňky nebo tkáně. Materiál musí mít sterilní povrch a je nepřípustná možnost vzniku zánětu či dalších nežádoucích reakcí.

Aby byla sklokeramika použitelná pro medicínské aplikace, je potřeba splnit požadavky na mechanické vlastnosti, kterými jsou například odolnost vůči tlaku, napětí a porušení struktury, což zajistí odolnost materiálu při námaze během rutinních činností pacienta. Jak již bylo zmíněno v předchozí podkapitole, je vhodné, aby se mechanické vlastnosti implantované tkáně podobaly tkáni hostitelské. Posledním podstatným aspektem je možnost komerční výroby, která by měla být ideálním propojením dostupných surovin, nízké výrobní ceny a kvality bioskla se zaručenými vlastnostmi. [12]

1.3.1 Bioaktivní 45S5

Bioaktivní sklo bylo vynalezeno Larrym Henchem, profesorem výzkumu na ústavu materiálových věd a inženýrství Floridské univerzity. Larry Hench s kolegou si dali za cíl vymyslet materiál, který by byl schopen „odolat lidskému tělu“ a nahradit do té doby tradiční bioinertní materiály. Henchův výzkum se opíral o dvě hlavní myšlenky: 1) Kovy a další materiály mohou způsobit nežádoucí odezvu lidské tkáně, protože použité materiály jsou tělu „cizí“ a mají zcela odlišné vlastnosti než tkáně lidského těla. 2) Materiál, který je schopen vytvořit na svém povrchu vrstvu hydroxyapatitu, by neměl být tělem odmítán, protože hydroxyapatit je přirozenou složkou kostní tkáně. Od roku 1969 do 1971 Henchův tým zkoumal skleněné materiály o různém složení, dokud nevznikl 45S5, materiál s vysokým podílem oxidu vápenatého a sodného a velkou mírou reaktivity ve fyziologickém prostředí. Podstatné je také to, že bioaktivní sklovina je mimo schopnost tvořit hydroxyapatit, a podpořit tak stabilní napojení implantátu ke kosti, schopna stimulovat kostní buňky k regeneraci, což má pozitivní vliv na hojení tkání. [13]

Bioaktivní 45S5 obsahuje přibližně 24,5 % oxidu vápenatého a 6 % oxidu fosforečného v matici tvořené z $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (24,5 a 45 hm%). Přítomnost sodíku má dva zásadní dopady na materiály připraveny sol-gel metodou: Za prvé bude sodík v přítomnosti kyseliny dusičné (katalyzátoru) reagovat za vzniku dusičnanu sodného. Po zahřátí nad teplotu 600 °C nastává termický rozklad dusičnanu sodného, a dojde tedy k jeho odstranění z povrchu vzorku. Za druhé, sodík při teplotě asi 600 °C podněcuje vznik krystalické fáze $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Dále pak dochází ke stabilizaci a překrytí oblastí teplot krystalizace a rozkladu dusičnanu sodného, po případě ke vzniku semi-amorfní struktury (sklokeramiky). [14]

Bioaktivní sklo 45S5 obsahuje: 46,1 % SiO_2 , 24,4 % Na_2O , 26,9 % CaO a 2,6 % P_2O_5 (hodnoty jsou uvedeny v molárních procentech). Odborná literatura uvádí, že příprava přibližně 20 g 45S5 probíhá následovně: Do roztoku kyseliny dusičné o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ je množství odpovídající 0,15 mol TEOS (tetraethylorthokřemičitan) a směs je po dobu jedné hodiny míchána. Následně se do směsi přikapává $2,9 \text{ cm}^3$ triethylfosforečnanu (TEP), poté 20,13 g dusičnanu vápenatého a nakonec 13,52 g dusičnanu sodného. Vzniká bezbarvý sol, který se nechá

stát při laboratorní teplotě pět dní, během kterých se sol přemění v gel. Gel se nechá „vystárnout“ jeden den při teplotě 70 °C a poté je následně vysušen při teplotě 120 °C opět po dobu jednoho dne. Nakonec je suchý vzorek umístěn do muflové pece, kde je vypálen při teplotě 700 °C. Doba výpalu je 24 hodin, aby bylo zajištěno odstranění dusičnanů z celého objemu vzorku. Vypálený vzorek může být poté podroben různým testům. [14]

Vliv iontů na bioaktivitu

Velký význam by pro budoucnost bioaktivní sklokeramiky mohl mít fluor, respektive jeho ionty. Fluoridy zabráňují demineralizaci materiálu a jsou také důležité pro prevenci zubního kazu, jelikož jsou schopny nahrazením hydroxylové skupiny v hydroxyapatitu vytvořit fluoroapatit (FAP). Bylo zjištěno, že fluoridy přítomné v bioaktivní sklokeramice zvyšují bioaktivitu a snižují Tg, což znamená, že materiál vykazuje vyšší tvrdost. Také bylo zjištěno, že zvyšováním množství CaF_2 se zároveň snížila maximální teplota krystalizace. Vlastnosti sklokeramiky může významně ovlivnit také sodík. Jestliže nahradíme jedno molární procento oxidu vápenatého oxidem sodným, mělo by dojít k lineárnímu poklesu Tg a maximální krystalizační teploty. Sodík má vliv i na uspořádání skleněné sítě, kdy dochází k jejímu rozšiřování, a tedy ovlivňuje i hustotu, která se tak sníží. [15]

1.3.2 MTA (Mineral Trioxide Aggregate)

První úspěšně použitý biokeramický materiál v endodoncii nese název MTA. Byl vynalezen doktorem Torabinejadem na univerzitě v Kalifornii v roce 1990. MTA cement je materiál vytvořen na bázi křemíku a vápníku. Konkrétně se skládá z trikalciumsilikátu, dikalciumsilikátu, trikalciualuminátu, sádry a případně tetra–kalcium aluminoferritu. Barva MTA je zpravidla bílá, ale jestliže se ve struktuře budou nacházet ionty železa, bude mít barvu šedou. Začlenění MTA do organismu je možné díky vápenatým iontům, které jsou schopny při kontaktu s fosforečnany vytvářet hydroxyapatit. Svým složením, fyzikálními a chemickými vlastnostmi se podobá portlandskému cementu, avšak MTA obsahuje mj. oxid bismutitý, který zabrání pronikání rentgenového záření skrze materiál (radioopacita). Portlandský cement, významný stavební materiál, vykazuje sám o sobě dobrou schopnost adheze k dentinu a také antimikrobiální účinky, tudíž o něm lze uvažovat jako o ekonomicky úspornější alternativě MTA. [16]

1.3.3 Sklokeramika na bázi lithium disilikátu ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)

Lithium disilikát je typem polykrystalického materiálu sestávající se z krystalické lithium disilikátové fáze ve skleněné matici vytvořené vhodným způsobem tepelného zpracování. [17]

Výchozími látkami pro výrobu lithium disilikátu jsou tetraethylorthosilikát (TEOS), popřípadě jiný zdroj křemíku, dále pak tetraethylfosfát (TEP), dusičnan lithný (nebo jiný zdroj lithia), kyselina dusičná a další látky vhodné pro přípravu sklokeramiky požadovaného složení. Příprava lithium disilikátu je v principu podobná přípravě 45S5. Následující dvě metody lze použít na přípravu sklokeramiky obecně, ačkoli budou tyto postupy předvedeny na přípravě lithium disilikátu. Hovoříme o metodách sol-gel a tavení. První ze zmíněných metod je založena na postupném přidání výchozích látek k roztoku TEOS, který je pomocí kyseliny dusičné podroben kyselé hydrolýze. K takovému roztoku jsou postupně pomalu a za stálého míchání přikapávány další složky. Každá následující složka může být k roztoku přidána pouze pokud je

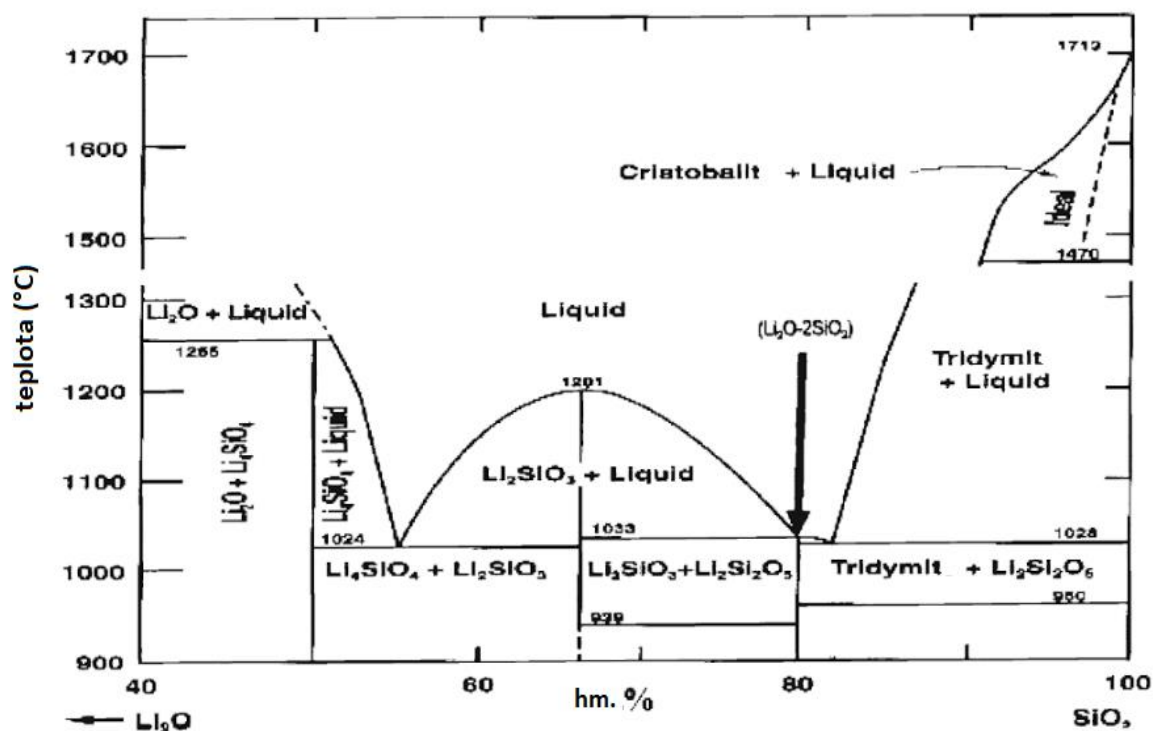
směs čirá a takto míchána po dobu jedné hodiny. Míchání může být po přidání veškerých složek ukončeno a výsledný sol bývá ponechán do druhého dne při laboratorní teplotě, aby proběhla gelace. Poté se gel suší při teplotě 70 °C a následně spéká při teplotě 650 °C. Produkt se umele a proseje, aby největší částice měly velikost maximálně 5 μm . Prášek se vylišuje do požadovaného tvaru, načež následuje opětovné slinutí při vysoké teplotě. [18]

V dnešní době je zubními laboranty a technikami kladen důraz na estetiku, vysokou pevnost a snadnou materiálovou i cenovou dostupnost používaných materiálů. V minulosti bylo velkým problémem najít synergický efekt dvou zdánlivě nekompatibilních materiálů, ať už se jedná o kombinaci kovu a keramiky, popřípadě zirkonu. Keramika na bázi lithium disilikátu tyto požadavky splňuje na výbornou, a navíc se dá vhodně slepovat a adhezivně spojovat. [19]



Obr. 5: Srovnání zubních korunek ze zirkonové keramiky (vlevo) a lithium disilikátu (vpravo) [20]

Bylo provedeno mnoho testů na zjištění mechanických vlastností lithium disilikátu. Příkladem je výzkum, který provedl Dr. Tyszowský, viceprezident pro technologie Ivoclar Vivadent (společnost pro vývoj nejmodernějších dentálních materiálů), a jeho tým působící na Státní univerzitě v New Yorku v Buffalu, jejichž hlavním zaměřením bylo v tomto případě studium mechanických vlastností pomocí simulátoru žvýkání, dále pak sledování pevnosti statickou zátěží a vystavení lithium disilikátu cyklickému namáhání. Hodnoty byly porovnány s materiály běžně používané pro zubní korunky (leucitová sklokeramika, kovová sklokeramika a oxid zirkoničitý) a výsledky byly vynikající. Pevnost zkoumaného materiálu činí 360 až 400 MPa. Pevnost kovové keramiky činí 80 až 100 MPa, pro oxid zirkoničitý je to přibližně 100 MPa a pro leucitovou sklokeramiku je hodnota pevnosti 150 až 160 MPa. [19]



Obr. 6: Fázový diagram soustavy $2\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. Převzato a upraveno z [21]

1.3.4 Komerční biokeramické materiály

Jedním z příkladů komerčně využívaného biokeramického materiálu je kromě MTA Biodentine, který byl v roce 2009 speciálně navržen pro náhrady zuboviny francouzskou firmou Septodont. Obsahuje trikalciumsilikát, uhličitán vápenatý, oxid zirkoničitý a chlorid vápenatý. Je využíván například pro léčbu perforací zubních kořenů, nahrazení dentinu a léčbu resorpcí zubů. V praxi je Biodentine dodáván v podobě prášku v malých kapslích, do kterých se přidá několik kapek roztoku chloridu vápenatého (urychlovače) a činidla redukující přítomnost vody, která by jinak mohla způsobit vznik prasklin. Následně se roztok 30 minut rozmíchává s amalgátem a vzniká krémová pasta, která je poté připravena k použití. Poměry práškových a kapalných složek jsou vždy dány konkrétním výrobcem. Dalšími příklady podobných materiálů jsou Bio-Aggregate (Kanada), GenereX A (USA), Doxadent, Ceramir, popřípadě pryskyřice s obsahem TiO_2 . [16], [21], [22], [23]

1.4 Příprava bioaktivní sklokeramiky

Dva hlavní způsoby přípravy bioaktivní sklokeramiky jsou syntéza sol-gel a příprava tavením. Z výzkumu provedeného v roce 1991 vyplývá fakt, že při přípravě sklokeramiky se složením $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ metodou sol-gel bylo potřeba mnohem nižších teplot, a takto připravený materiál vykazoval mnohem vyšší schopnost bioaktivity. [15]

1.4.1 Metoda sol-gel

Obecný princip přípravy sklokeramiky metodou sol-gel byl nastíněn výše. Je ale důležité objasnit, jakým způsobem dochází k přeměně solu na gel, k jakým chemickým interakcím mezi látkami dochází a jak se systém chová.

Metoda sol-gel se v principu sestává ze tří částí: hydrolýzy, polykondenzace, růst částic a sušení. Úplně prvním krokem je příprava výchozích roztoků jejichž smícháním dojde k přeměně výchozích složek na sol, což je koloidní roztok s dispergovanými částicemi, který slouží jako prekurzor pro následnou tvorbu gelu. Tento sol posléze podléhá hydrolýze. Následuje proces gelace, během níž dojde k výraznému zvýšení viskozity v důsledku probíhajících polykondenzačních reakcí. Během procesu zrání, kdy se gel ponechává při laboratorní teplotě, pokračují polykondenzační reakce. Sušením se odstraní přebytečné rozpouštědlo a výsledkem je jemný práškový materiál. Na základě volby způsobu sušení gelu se produkt převádí buď na aerogel, nebo na xerogel. Syntéza může probíhat jak ve vodném, tak nevodném prostředí (využívá se organické rozpouštědlo a neprobíhá zde hydrolýza). V případě vodného prostředí se jako prekurzory používají například sulfidy, dusičnany, chloridy a acetáty kovů. Jestliže zvolíme nevodné prostředí, je třeba systému poskytnout kyslík pro tvorbu oxidu, čehož nejlépe dosáhneme použitím aldehydů, ketonů a také alkoholů jakožto výchozích látek. Za výhody metody sol-gel je možno považovat tvarování gelu do složitých útvarů, vysoká čistota produktu, jednoduchá realizace, nízká náročnost na vybavení a podmínky. Nevýhodou takto připraveného materiálu naopak je nízká odolnost vůči opotřebení a nízká tvrdost, popřípadě také vysoká cena výchozích látek. [24], [25], [26]

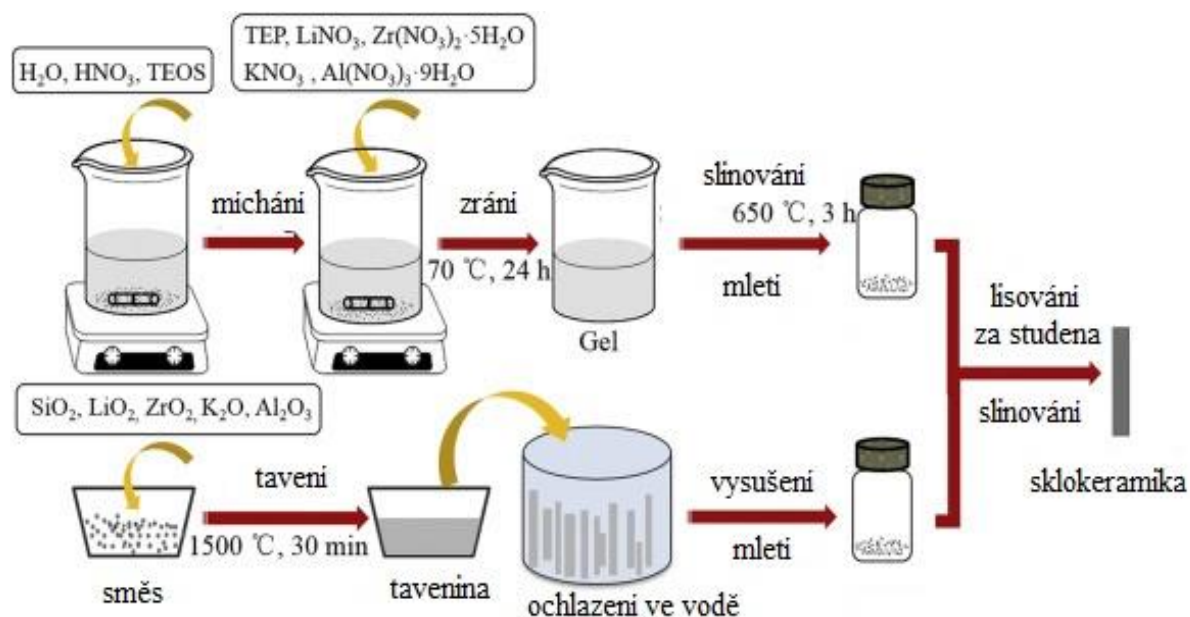
Výzkumem bylo dokázáno, že sklo vyrobené metodou sol-gel je vysoce pórovité a má mnohem vyšší specifický povrch než sklo připravené metodou tavení. Tento parametr má pravděpodobně za následek vyšší bioaktivitu. Další rozdíl metody sol-gel a tavení je v zastoupení oxidu sodného v bioskle. Oxid sodný je jakožto vstupní surovina při tavení velmi důležitý, protože snižuje teplotu tání a je tedy ve velkém množství přítomen jak ve skle, tak v keramice. Při metodě sol-gel se využívá anorganických solí (dusičnanů), které vyžadují tepelné zpracování, při němž se požadovaný oxid vytvoří rozkladem solí. Přítomnost oxidu sodného není tedy důležitá při přípravě sol-gel, ale je důležité, aby se daný oxid vytvořil během tepelného zpracování, je totiž pro bioaktivitu podstatný. [27]

1.4.2 Příprava tavením

Druhou metodou je, jak již bylo zmíněno, metoda tavení. Tuto metodu objasníme na konkrétním příkladu, konkrétně na již zmiňovaném lithium disilikátu. Výchozí suroviny se spolu v požadovaných navážkách důkladně promísí. Dle složení výchozí směsi se volí tepelné zpracování. Jestliže je v některé z výchozích látek přítomen dusík, je třeba provést pro jeho odstranění kalcinaci vyhřátím směsi na přibližně 330 °C po dobu 30 minut. Pokud jsou ve výchozí směsi jakkoli přítomny uhličitany, je nutno vyhřát vzorek na teplotu 840 °C a teplotu udržet opět po dobu 30 minut. Po odstranění těchto nežádoucích látek je vzorek kalcinován na teplotu 1500 °C po stejnou dobu jako předchozí dva ohřevy. Rychlost zahřívání je přibližně 5 °C za minutu. Tavenina je po uplynutí doby rychle ochlazena ve studené vodě. Následně musí být vysušena při doporučené teplotě 100 °C po dobu 3 hodin. Produkt je opět jako při použití předchozí metody rozemlet se stejnými požadavky na granulometrii částic. [18]

Pro vznik sklokeramiky se smíchá připravený prášek s malým množstvím polyvinylalkoholu (PVA) a vzorek se nalije do formy a vytlisuje do požadovaného tvaru. Vzorek je 5 hodin kalcinován při teplotě 560 °C pro odstranění PVA. Následně se teplota zvýší na 660 °C a je hodinu

udržována pro krystalizaci. Aby vznikla skleněná fáze je teplota ještě navýšena na 880 °C s výdrží po dobu jedné hodiny. [18]



Obr. 7: Mechanismus přípravy sklokeramiky (lithium disilikátu) metodou sol-gel a tavením. Převzato a upraveno z [18].

1.5 Testování biomateriálů

Zubní implantáty a zdravotnické materiály obecně musí být podrobeny přísnému testování schopnosti nezávadně fungovat v organismu bez ohledu na to, jaké mají mechanické, fyzikální nebo chemické vlastnosti. U látek musí být prokázáno, že jejich použití v lidském těle nemá za následek cytotoxicitu, senzibilizaci, genotoxicitu, popřípadě akutní systémovou toxicitu a mnoho dalších vlivů negativně ovlivňující organismus. Testování látek dělíme primárně na testy in-vivo čili testování v živém organismu, a in-vitro neboli testování ve zkušince. [28]

1.5.1 Testování cytotoxicity

Cytotoxicita se projevuje snížením životaschopnosti buněk, snížením, nebo úplně utlumením buněčného dělení, potlačením metabolismu buněk a může vést až k destrukci buněčných obalů čili k destrukci buňky samotné. Využívá se testů in-vitro, protože nejsou finančně náročné, jsou spolehlivé a dobře reprodukovatelné a také šetrné ke zvířatům. Ve své podstatě se jedná o testy na kultivovaných buňkách. Po expozici buňky s testovanou látkou se studuje například enzymová aktivita, produkce ATP, a další funkce buněk. [29]

Testy cytotoxicity jsou rozděleny do několika skupin na základě výsledků, které testy poskytují (změna barvy, schopnost a míra fluorescence atd.). Jedná se o testy s vyloučením barviva, dále se zde řadí kolorimetrické testy, fluorimetrické a luminometrické testy. [29]

Metoda vylučování barviva je asi nejjednodušším příkladem, živé buňky jsou schopny produkovat barvivo a mrtvé nikoli. Test není vhodný pro velké množství vzorků, z důvodu časové náročnosti. Nejčastěji používaná látka pro metodu vyloučení barviva je trypanová modř. Z kolorimetrických testů je nejpoužívanější MTT test, který studuje aktivitu mitochondriálních

enzymů. Dochází k redukci MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-difenyltetrazoliumbromid) a tato změna lze kvantifikovat spektrofotometrickými metodami pomocí absorbance světla při dané vlnové délce. Fluorometrické testy jsou citlivější než testy předchozí, a jsou založeny na měření fluorescence. Co se týče luminometrických testů, tak nejznámějším testem je test ATP. Jestliže dojde k poškození buňky, není možná syntéza ATP, zdroje energie pro buňku. Test je založen na přeměně luciferinu na oxyluciferin, která je katalyzována enzymem luciferázou v přítomnosti hořčnatých iontů a zmíněné ATP. Tento systém poskytuje signál v podobě luminiscence. Při testování je vhodné zvolit kombinaci více testů, které by měly brát ohled na citlivost výsledků a povahu testovaných buněk. [29]

1.5.2 Testování genotoxicity

Genotoxicita popisuje destruktivní a negativní účinky látky na DNA. Genotoxiny můžeme obecně rozdělit do tří kategorií. První z nich jsou karcinogeny, látky způsobující nádorové bujení a podněcující vznik rakoviny. Druhá kategorie zahrnuje mutageny, které způsobují poškození genetické informace nebo vede až k mutaci buněk (duplikace části DNA, chybějící části DNA, chromozomové aberace atd.). Třetí kategorií jsou teratogeny, což jsou látky, které poškozují vyvíjející se embryo či plod v těle matky a může dojít ke vzniku vrozených vad. [30]

Příkladem in-vitro testu je bakteriální reverzní mutační test neboli Amesův test, podle svého objevitele. Pro detekci mutace zahrnující substituce, adice a delece nukleotidových bází je nejčastěji testovaná bakterie *Escherichia coli*, popřípadě *Salmonella typhimurium*. Principem testu je obnovení schopnosti buňky produkovat aminokyselinu histidin. Buňky vstupující do testu obsahují ve své genetické informaci mutaci, která vede k neschopnosti produkovat histidin a bakterie tak nemůže růst, pokud jí není podáván histidin z externího zdroje. Při expozici s testovanou látkou dojde k opětovné mutaci a buňka je opět schopná histidin sama syntetizovat a bakterie roste, aniž by jí byl histidin dodáván. Test je rychlý, levný, spolehlivý a snadno proveditelný. [30], [31]

Testy in-vivo se používají, jakmile testy in-vitro prokáží pozitivní výsledek genotoxicity. Příkladem in-vivo testu je tzv. kometový test, jinak také nazýván jako gelová elektroforéza s jednou buňkou. Metoda prokáže i malé poškození DNA za poměrně krátkou dobu a lze jej aplikovat na širokou škálu tkání. Testované buňky jsou odebrány uloženy na skličku s agarózovým gelem a postupně se z buněk odstraní proteiny. Zůstane DNA, která obarví fluorescenčním barvivem (ethidiumbromid) a poté se podrobí elektroforéze. Fragmenty poškozené DNA migrují směrem od jádra, což se projeví vytvořením „ocasů“, který vykazuje nižší fluorescenci než jádro a svým vzhledem připomíná kometu, proto si vysloužil svůj název jako kometový test. [30], [32]

1.5.3 Testování in-vitro v simulované tělní tekutině

In-vitro testování probíhá tzv. ve zkumavce a nedochází při něm ke kontaktu s živou tkání. Do této kategorie testů spadá testování v simulované tělní tekutině (SBF). Zjednodušeně slouží k tomu, aby se zjistilo, zda se z materiálu uvolňují nějaké látky, popřípadě jak reaguje materiál při kontaktu s roztoky solí (se simulovanou tělní tekutinou). Složení simulované tekutiny se velmi podobá lidské krevní plazmě. Poprvé byla vytvořena dvojicí vědců Kokubo a Takadam a je široce využívána pro testování bioaktivity materiálů. Reakce SBF

a bioaktivního skla má za následek tvorbu povrchové vrstvy hydroxyapatitu nebo také hydroxyl-karboxyl apatitu (HCA), která je nezbytná pro tvorbu nové kosti. Testování samotné probíhá tak, že je bioaktivní sklo ponořeno do SBF, která je vytemperována na teplotu lidského těla tj. 36,5 °C, a materiál je v ní ponechán 21 dní, během nichž se sledují změny na jeho povrchu, měří se pH roztoku SBF atp.. [14]

Příprava SBF není složitá. Jedná se vesměs o smíchání roztoků anorganických látek o přesně definované koncentraci. Důležité je, aby výchozí roztoky a SBF samotná nebyly uchovávány ve skleněných nádobách. Mohlo by dojít k interakci iontů s povrchem skla. Z toho důvodu se pro skladování a testování využívají PE nádoby.

Tabulka 1: Koncentrace iontů v různých modifikacích SBF. Převzato z [33].

	Koncentrace iontů [mmol·dm ⁻³]							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Lidská krevní plazma	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Původní SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0
Upravená SBF (c-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
Revidovaná SBF (r-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Optimalizovaná SBF (n-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	0,5

Ačkoli je SBF velmi vhodnou a oblíbenou metodou pro testování schopnosti bioaktivity materiálu a tvorby hydroxyapatitu na povrchu materiálu, je důležité myslet na to, že SBF odpovídá krevní plazmě složením pouze co se anorganických látek týče. V krevní plazmě se mj. vyskytují proteiny, glukóza, vitamíny a hormony, jejichž přítomnost může ovlivnit koncentrace anorganických komponent. [34]

1.5.4 Testování v umělých slinách

Lidské sliny jsou směsí tekutin vylučovaných slinnými žlázami v dutině ústní. Jedná se o prostředí, kde je materiál vystaven působení bakterií a abraze, elektrochemické korozi a změnám pH. Může tedy dojít k uvolnění iontů, nebo rozpuštění povrchu. Optimální pH lidských slin se pohybuje v rozmezí 6,7 a 7,4, to ale bývá často narušeno vlivem cukrů přijímaných v potravě. Zavedlo se tedy testování v uměle připravených slinách za účelem studia korozního chování slitin a materiálů využívaných pro dentální aplikace. Existuje mnoho možností přípravy těchto roztoků. Příkladem je roztok označován jako Fusayama/Meyer, dále pak umělé sliny, které připravili vědci Duffo a Castillo. Jedná se v podstatě o roztoky solí, v němž jsou všechny látky zcela rozpuštěny. [35], [36]

Tabulka 2: Složení dvou různých roztoků syntetických slin. Převzato z [35], [36]

chemikálie	množství chemikálií v [g/l] pro roztoky umělých slin	
	Duffo a Castillo	Fusayama/Meyer
KCl	0,720	0,400
NaCl	0,600	0,400
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0,220	0,906
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	–	0,690
Na ₂ S · 9H ₂ O	–	0,005
CO(NH ₂) ₂	–	1
KH ₂ PO ₄	0,680	–
kyselina citronová	0,030	–
KSCN	0,060	–
KHCO ₃	1,500	–
Na ₂ HPO ₄ · 9H ₂ O	0,866	–

Roztok Duffo a Castillo má obvykle pH 6 a lze jej uchovat 8 dní při teplotě 5 °C bez úprav jeho vlastností. [35]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a přístroje

Chemikálie:

- vodní sklo Levasil CS 40–125, Vodní sklo a.s.,
- lithné vodní sklo, Schem a.s.,
- dusičnan vápenatý tetrahydrát p. a., PENTA,
- hydroxid vápenatý p. a., Lachema a. s. Brno,
- hydroxid lithný monohydrát, Lach-Ner,
- kyselina dusičná 65% p.a., Lach-Ner.

Přístroje:

- analytické váhy METLER TOLEDO,
- infračervené sušicí váhy KERN MLS–D,
- pH metr, konduktometr, předvážky,
- muflová pec, sušárna,
- vybavení pro žárovou mikroskopii (dále ŽM) 2AP (Leitz),
- termický analyzátor (dále TG-DTA) (Q600, Ta Instruments)
- rentgenový difrakční analyzátor (dále XRD) EMPYREAN (PANalytical),
- rastrovací elektronový mikroskop EVO (Zeiss).



Obr. 8: Infračervené sušicí váhy KERN [37]

2.2 Stanovení použitých látek

Pro výpočet navážky na přípravu prášků, je nutné stanovit obsah oxidu křemičitého v použitých vodních sklech. To lze provést několika způsoby, například konduktometrickým stanovením nebo vyžiháním vodního skla, z jehož úbytku hmotnosti lze spočítat množství SiO_2 .

2.2.1 Stanovení SiO_2 v lithném vodním skle

Pro konduktometrické stanovení obsahu SiO_2 bylo potřeba nejprve připravit roztok HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tento roztok byl standardizován roztokem šťavelanu vápenatého na methyloaranž a přesná koncentrace roztoku byla tímto stanovena na $1,018 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Bylo využito výhradně plastového chemického nádobí, aby nedocházelo k interakci vodního skla se stěnou nádoby. Do kádinky bylo odváženo potřebné množství lithného vodního skla (přibližně 2 g). Následně byla nádoba doplněna vodou asi na 400 cm^3 a obsah byl míchán magnetickým míchadlem. Do roztoku bylo přidáno malé množství hydroxidu lithného (přibližně 0,3 g) pro lepší detekci. Poté byla změřena vodivost při nulovém přídavku HCl ($1,018 \text{ M}$) a následně bylo postupně byretou přidáváno množství $0,5 \text{ cm}^3$ HCl . Po každém přídavku byla zaznamenána ustálená hodnota vodivosti. Ze získaných hodnot byl sestrojen graf závislosti vodivosti na přidaném objemu kyseliny chlorovodíkové a z regresních rovnic byl spočítán obsah oxidu křemičitého.

2.2.2 Stanovení obsahu SiO_2 v Levasilu CS40-125

Pro stanovení obsahu oxidu křemičitého byla nejprve použita konduktometrie, ale vzhledem k nepřesným výsledkům bylo zvoleno stanovení pomocí žihání v muflové peci.

Do žihacích misek bylo odváženo přibližně 15 g Levasilu. Misky byly do druhého dne ponechány v sušárně při teplotě 100°C . Následně byl jejich obsah vyžihán v muflové peci při výdrži jedné hodiny při teplotě 1000°C . Po vychladnutí byly opět zváženy a z hmotnostního úbytku byl spočítán obsah oxidu křemičitého v hmotnostních procentech.

2.3 Příprava práškového materiálu

2.3.1 Syntéza sol-gel

Princip všech provedených syntéz byl velmi podobný. Navážky všech výchozích látek byly napočítány pro 5 g výtěžku. Celkem byly provedeny 4 sady syntéz po šesti vzorcích, tedy 24 vzorků. První sada vzorků byla provedena bez úpravy pH. V dalších sadách bylo upraveno pH na hodnotu 3, 7 a 10. Hodnota pH byla regulována kyselinou dusičnou a vodným roztokem amoniaku. Příprava vzorků probíhala následovně. Ke zdroji SiO_2 byl přikapávací nálevkou přidán buď roztok tetrahydrátu dusičnanu vápenatého, hydroxidu vápenatého, nebo monohydrátu hydroxidu lithného. Během přikapávání byla přidávána dle potřeby konkrétního vzorku také destilovaná voda a při přípravě vzorků s upraveným pH také již zmíněná kyselina dusičná nebo amoniak. Kyselinu dusičnou bylo vhodné mírně zředit, aby nenastala rychlá hydrolýza vodního skla. Během přikapávání jedné z výchozích látek k vodnímu sklu bylo měřeno každou minutu pH. Závislosti pH na čase byly zpracovány do grafu. Problémem bylo měření pH u vzorků s pH 3, 7 a 10. Jelikož mělo být pH udrženo po celou dobu na konkrétní hodnotě a přikapávací nálevkou byla přidávána zpravidla zásaditá výchozí látka, bylo nutné přidávat plastovým jednorázovým kapátkem kyselinu dusičnou dle potřeby daného vzorku. Není tedy dáno, v jakou chvíli a jaké množství kyseliny bylo přidáno. Hodnota pH značně kolísala, buď přídavkem zásadité výchozí látky nebo po přidání kyseliny. V určitou chvíli začala u některých vzorků rychle růst viskozita a započal proces gelace. Aby vzorek úplně neztuhnul a byl i nadále míchatelný, byla k němu přidávána po malých dávkách destilovaná voda laboratorní teploty. Vzorky byly

po přidání veškerého přikapávaného množství roztoků ponechány dvě hodiny při stálém míchání při přibližně 400 otáčkách.



Obr. 9: Průběh syntézy sol-gel

Tabulka 3: Označení a složení vzorků pro syntézy sol-gel

číslo vzorku	chemikálie	očekávaný produkt
1	sodné vodní sklo + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2	sodné vodní sklo + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
3	lithné vodní sklo + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$
4	lithné vodní sklo + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
5	sodné vodní sklo + $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$
6	lithné vodní sklo + $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$

2.3.2 Gelace

Po ukončení míchání byly vzorky překryty parafilmem a ponechány v laboratoři do druhého dne, aby u nich proběhl proces gelace. Po uplynutí 24 hodin, kdy byly vzorky ponechány při laboratorní teplotě, byl vzorek byl přenesen na Petriho misku. Viskozita některých vzorků

během gelace značně narostla. U některých vzorků se oddělila zgelovaná část a nadbytečné množství vody. Tato nadbytečná kapalina byla odstraněna a bylo změřeno její pH. Následně byly vzorky podrobeny sušení.

2.3.3 Sušení

Před samotným sušením bylo ze vzorků, u nichž byla upravována hodnota pH, odebráno na vedlejší Petriho misku malé množství, které se později vysušilo na infračervených sušicích vahách pro stanovení vlhkosti. Zbytek vzorku byl vysušen v sušárně při teplotě 80 °C po dobu jednoho dne, avšak některé vzorky, kvůli přítomnosti většího obsahu vody, potřebovaly delší dobu pro dokonalé vysušení. Vzorky byly po vysušení v sušárně rozetřeny v achátové třecí misce.



Obr. 10: Vysušený vzorek č. 3 a 5 při pH 7 (zleva)

Odebrané vzorky na Petriho miskách byly jednotlivě vkládány do infračervených sušicích vah, které zaznamenávaly hmotnost vzorku v časovém intervalu 20 sekund, do té doby, než byl vzorek dokonale suchý. Výsledkem byla data pro každý vzorek, z nichž byla vytvořena závislost vlhkosti vzorků na době sušení. Výsledky byly zpracovány do tří grafů (každý graf náleží jedné sérii vzorků o daném pH).

2.3.4 Tepelné zpracování

Jak již bylo zmíněno, během přípravy vznikají vedlejší nežádoucí produkty, které je potřeba odstranit za pomoci vysoké teploty, při níž dojde k jejich rozkladu a k uvolnění plynů (oxidy dusíku, oxid uhličitý). Ze zpracovaného prášku bylo odebráno přibližně poloviční množství, které bylo následně vloženo do korundového tavicího kelímku. Pro tepelné zpracování v muflové peci byly vybrány vzorky 1, 3 a 5 připravené při upraveném pH prostředí na 7. Jako teplota výpalu byla zvolena teplota vycházející ze záznamů měření žárového mikroskopu (1000 °C pro vzorek 1 a 3, a 800 °C pro vzorek č. 5). Pec byla vyhřívána 180 °C za jednu hodinu. Po dosažení nastavené maximální teploty byla tato teplota udržována po dobu dvou hodin. Následně byla teplota snižována rychlostí 300 °C za hodinu až do 100 °C. Vzorky byly vyjmuty z pece, rozetřeny ve třecí misce, aby následně mohly být testovány na XRD.

2.3.5 Hydratace

Z vypáleného prášku byla část odebrána a smíchána s vodou v poměru 7:3 a vytvarována. U vzorku 1 a 3 bylo během několika vteřin po přidání vody patrné tuhnutí vzorku, přičemž do následujícího dne byly téměř suché a ztuhlé. Vzorek 5 tuhnul výrazně pomaleji a po 24 hodinách obsahoval vodu. Na rozdíl od ostatních dvou vzorků došlo ke zvětšení objemu a mírnému napětí. Vzorky byly ponechány v exsikátoru následujících 24 hodin. Poté byly promyty acetonem, přefiltrovány za sníženého tlaku, dosušeny v sušárně a rozetřeny ve třecí misce. Takto připravené vzorky byly podrobeny XRD analýze a skenovací elektronové mikroskopii.

2.3.6 Příprava sklokeramického povlaku

Aby bylo prokázáno, že je vzorek vhodný na přípravu zubní korunky, je potřeba prozkoumat, jaký vzhled má po výpalu. Použitím analýzy z žárové mikroskopie byla zvolena teplota výpalu na 1000 °C. Vzorek 5 byl proto nejprve vypálen na 1000 °C. Teplota výpalu ale nebyla dostatečná, protože ačkoli si vzorek zachoval svůj tvar a jeho částice držely pohromadě, jeho povrch byl nerovnoměrný a hrubý. Z toho důvodu byl vzorek vystaven vyšší teplotě 1200 °C. Po tomto výpalu již byl povrch vzorku na dotek zcela hladký, bílý a svým vzhledem se podobal povrchu zubu.

2.4 Charakterizace připraveného materiálu

Vybrané vzorky byly testovány pomocí vybraných metod. Analýza pomocí XRD byla provedena u surových vzorků, dále pak po jejich výpalu a po hydrataci. Žárová mikroskopie a TGA-DTA byla provedena pouze u surových vzorků a za pomoci ní byla zjištěna optimální teplota výpalu. Analýza pomocí SEM sloužila ke srovnání morfologie vypálených práškových vzorků před hydratací a po ní.

2.4.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Počátky této metody jsou datovány od roku 1912, kdy němečtí vědci ozářili krystal modré skalice svazkem RTG paprsků a přišli na to, že se paprsky rozptýlí pouze do některých směrů a v jiných vyhasne. Tato nedestruktivní technika vedla k objevu zcela nové analytické metody zvané RTG strukturní krystalografie. Později bylo zjištěno, že touto metodou lze také získat informace o vnitřní struktuře krystalu. Princip metody je následující: Krystal se ozáří monochromatickým rentgenovým svazkem a jsme schopni pozorovat jeho difrakční obraz. Svazek, který dopadá na krystal se rozptýlí na elektronech krystalu a vzniká tak difraktované záření. Díky této analýze jsme schopni určit také chemické složení látky. [38]

Byla provedena XRD analýza u vybraných vzorků (1, 3 a 5, všechny při upraveném pH na hodnotu 7) ve stavu před výpalem i po něm. Byly sledovány změny složení a ve stavu po výpalu bylo určeno chemické složení vybraného prášku. Analýza byla provedena na přístroji EMPYRAEN (PANanalytical) s měděnou anodou při kroku 0,13 v rozmezí 5-90 °Theta. Získané difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu Highscore, kde porovnáním s databázemi (ICOD, ICCD PDF4) bylo určeno fázové složení produktu.

2.4.2 Žárová mikroskopie

Jedná se o metodu, kdy zkoumáme změny vlastností vzorku v průběhu zvyšování teploty. Žárová mikroskopie patří spolu termogravimetrickou analýzou, TG-DTA a DSC k nejběžnějším metodám termické analýzy. Pomocí mikroskopu lze pozorovat chování, změny studovaného materiálu a jeho žáruvzdornost. Během analýzy rozlišujeme bod slnutí, což je teplota, při níž dochází ke změně tvaru tělesa, ale nedojde k zaoblení ostrých hran. Při teplotě měknutí dochází k zaoblení tvarů, popřípadě k bobtnání tělesa. Při teplotě tečení poklesne objem na třetinu své původní výšky. [39]

Vzorek byl vylisován do tvaru válce o průměru 3 mm a výšce 5 mm. Na korundové podložce byl vložen do pece a zahříván na 1600 °C s rychlostí ohřevu 5 °C za minutu. Pro analýzu byl použit přístroj Leitz 2AP Leitz.

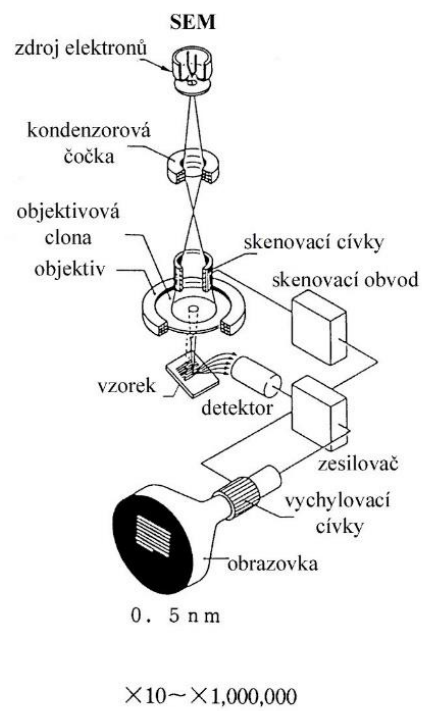
2.4.3 Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA)

Principem této analýzy je měření teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem, který je v průběhu analýzy inertní. Nejčastěji se jako intertní vzorek používá oxid hlinitý nebo karbid křemíku. Základní křivkou je závislost hmotnosti na rostoucí teplotě. Pro studium se využívá její první derivace DTG. Důležité je, aby oba vzorky měly v průběhu analýzy stejné podmínky. Rozdíl teplot je graficky zaznamenán jakožto teplotní časová závislost a nazývá se jako křivka přímého ohřevu. Jestliže v průběhu dochází k exotermické nebo endotermické reakci, projeví se na DTA křivce maxima a minima (píky). Tuto analýzu ovlivňuje konstrukce zařízení, tepelné zdroje, příprava vzorků a také homogenita a velikost částic. Podle tvaru píků lze odvodit fázové přeměny v měřeném vzorku. Ostrý pík značí tání čisté látky a eutektikum, pík s oblým vrcholem je důsledkem přeměny v teplotním intervalu a dva píky blízko u sebe odpovídají průchodu dvoufázovou oblastí. Tato analýza nachází uplatnění při sledování čistoty a stability látek a také pro konstrukci fázových diagramů. [40]

Analýza byla provedena na přístroji Q600 (TA Instruments) rychlostí ohřevu 10 °C za minutu na teplotu 1500 °C a data byla zpracována pomocí systému TA Universal.

2.4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o mikroskopickou techniku, která patří k nejběžnějším nástroj pro studium morfologie povrchu a identifikaci velmi malých oblastí, které nelze rozlišit optickou mikroskopií. Může také poskytnout informace o struktuře krystalů, chemickém složení a elektrickém chování vzorku. Principem metody je emise primárních elektronů z elektronového děla (například wolframová vlákna, která se zahřejí až na 2500 °C a jsou schopny emitovat elektrony), tyto elektrony jsou urychleny na 0,2 až 40 keV. Po dopadu na vzorek ztratí svou kinetickou energii a dojde k vyražení sekundárního elektronu z povrchu vzorku. Výsledkem jsou signály obsahující informace o topografii vzorku. [41], [42]



Obr. 11: Schéma skenovacího (rastrovacího) mikroskopu [43]

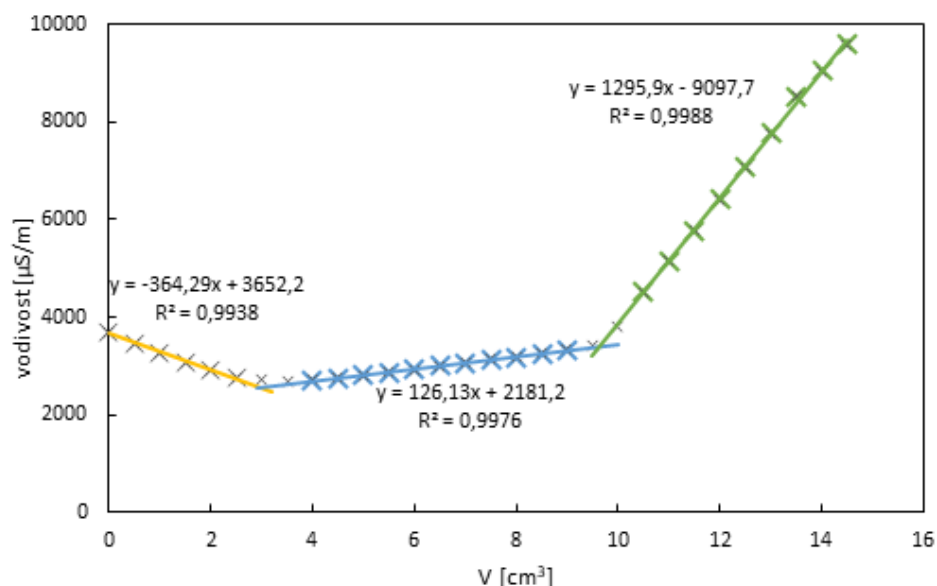
3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Stanovení obsahu SiO₂ ve vodních sklech

Konduktometrická analýza SiO₂ v lithném vodním skle byla provedena celkem pětkrát. Ze získaných hodnot byl vytvořen graf závislosti vodivosti na přídatku kyseliny chlorovodíkové. V grafu se nacházejí tři lineární oblasti, v jejichž průsečících leží hodnoty objemu kyseliny chlorovodíkové, které jsou následně dosazeny do následující rovnice:

$$m_{\text{SiO}_2} [\%] = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot (V_{2,\text{HCl}} - V_{1,\text{HCl}})}{1000} \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{100}{m_{\text{vz}}} \quad (1)$$

kdy c_{HCl} je koncentrace kyseliny chlorovodíkové v molech na litr, $V_{1,2}$ jsou objemy kyseliny chlorovodíkové vypočítané z regresních rovnic z grafu, M_{SiO_2} je molární hmotnost oxidu křemičitého a m_{vz} představuje hmotnost navážky lithného vodního skla.



Obr. 12: Závislost vodivosti na přidaném objemu HCl (1,018 M), konduktometrické stanovení obsahu SiO₂ v lithném vodním skle

Tabulka 4: Výsledky konduktometrického stanovení obsahu oxidu křemičitého v lithném vodním skle v hmotnostních procentech

číslo měření	SiO ₂ [hm %]
1	15,8616
2	14,9420
3	15,3261
4	15,6197
5	14,9927
průměr	15,3484

Tabulka 5: Výsledky stanovení obsahu oxidu křemičitého ve vodním skle metodou žíhání

	navážka Levasilu [g]	hmotnost SiO ₂ po vy- žíhání [g]	zastoupení SiO ₂ v Levasilu [hm.%]
1	15,2119	6,3344	41,64
2	15,3605	6,3924	41,62
3	15,1939	6,3235	41,62
průměrné zastoupení SiO ₂ v Levasilu [hm. %]			41,63

Obsah oxidu křemičitého v lithném vodním skle byl stanoven na 15,35 hm. % a v Levasilu je zastoupen 41,63 hm. %. Tato data byla využita pro výpočet přesné stechiometrie připravovaných práškových produktů.

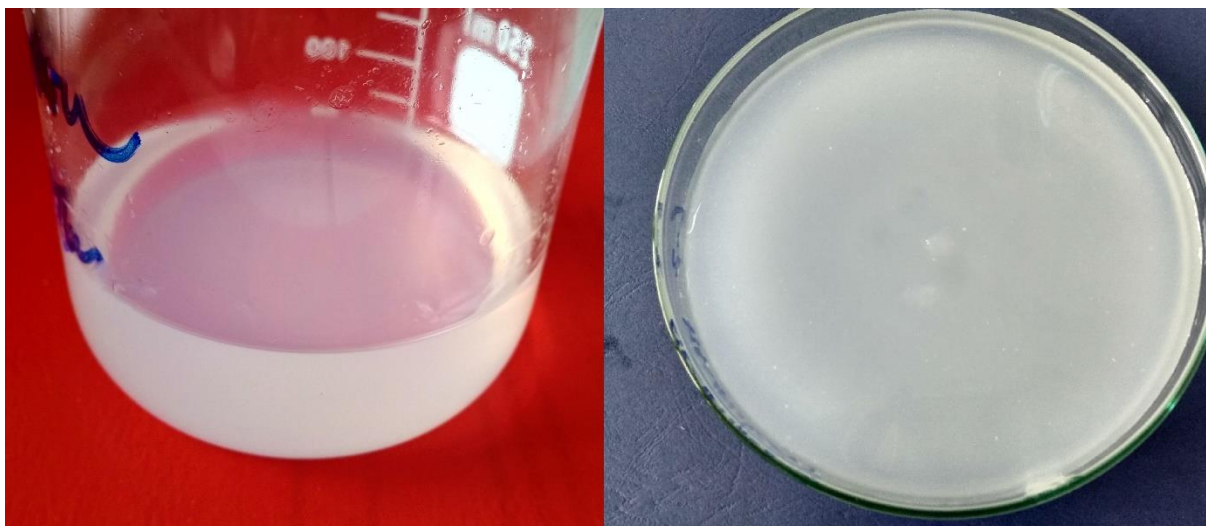
3.2 Syntézy sol-gel a charakterizace

Celkem bylo připraveno 24 práškových vzorků. Na základě toho, jestli u nich proběhla gelace a podle výsledků XRD bylo vybráno několik vzorků, u nichž byla provedena žárová mikroskopie a testy DTA. Gelace neproběhla u žádného ze vzorků, jehož výchozí látka byla hydroxid vápenatý čili vzorek 2 a 4 z každé sady. Tyto vzorky byly vyřazeny a dále se s nimi nepracovalo. Ze záznamů XRD je patrné, že tyto vzorky zkarbonatovaly. Gelace bylo obtížné dosáhnout také při syntéze sady vzorků o pH 10. U některých z těchto vzorků byl patrný také precipitát a jemné částice, proto byly tyto také vyřazeny a dále se s nimi nepracovalo. Co se gelace týče, tak nejlépe zgelovaly vzorky 1, 3 a 5 v sadě o pH 7. Dále pak vzorky č. 1, 3, 5 a 6 při pH 3 a vzorek 6 při pH 7.

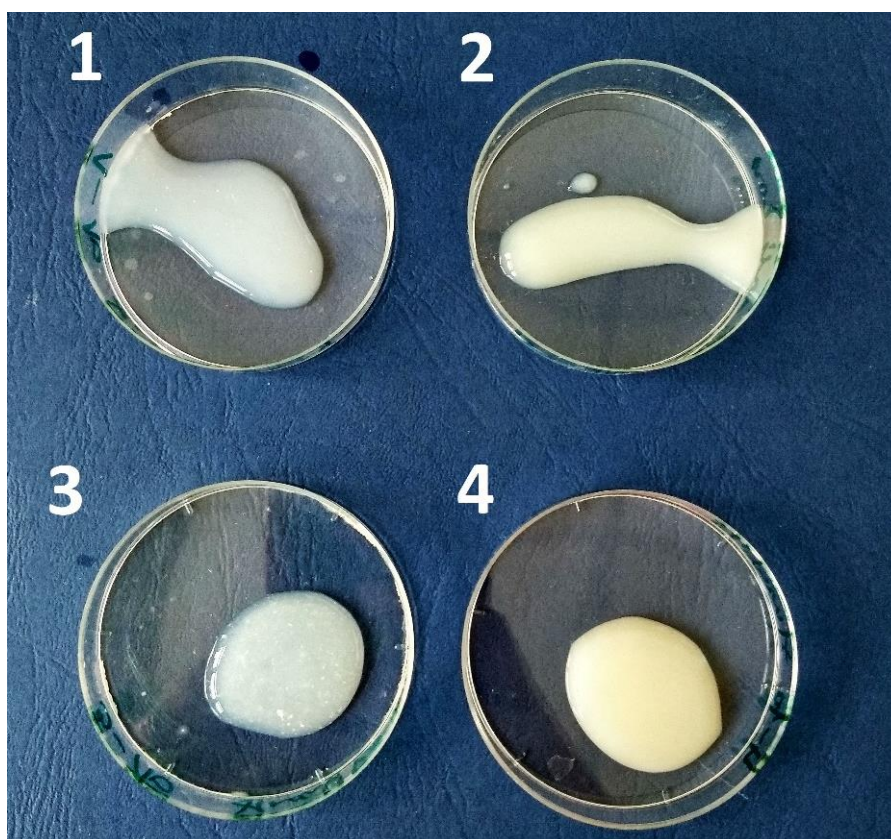


Obr. 13: Vzorek č. 1 a 5 při pH 7 po gelaci (zleva)

Na obr. 13 lze vidět správně zgelované vzorky 1 a 5 v sadě o pH 7. Gely byly zpravidla hutné a bíle zakalené, avšak ve vzorcích nad gelem byla přítomna nadbytečná voda přidaná během syntézy. Před vysušením byla odlita pro zkrácení doby sušení.



Obr. 14: Ukázka dalších správně zgelovaných vzorků (1 při pH 3 vlevo a 6 při pH 7 vpravo)

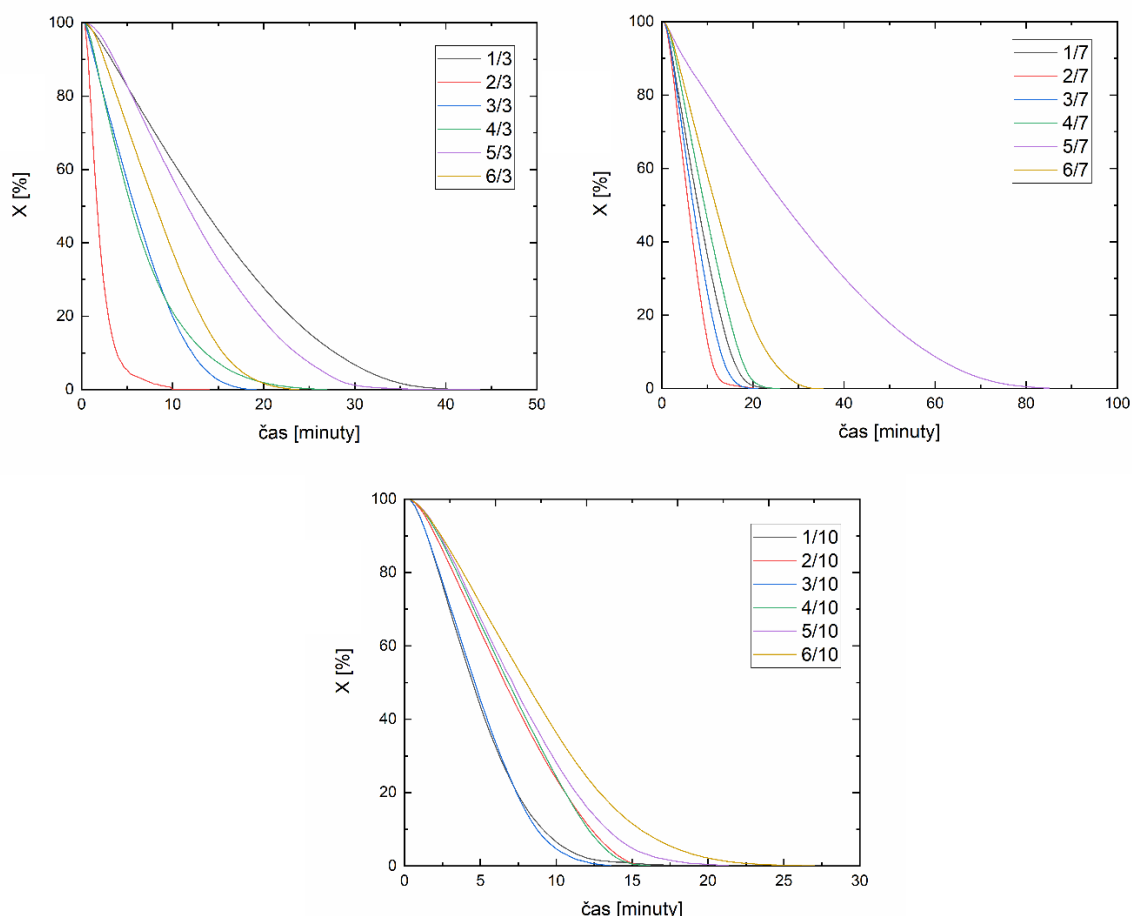


Obr. 15: Ukázka nezgelovaných a vyprecipitovaných vzorků (vzorky 1-4 při pH 10)

Na obr. 15 je patrné, že vzorky připravené při pH 10 jsou i po 24 hodinách po syntézy tekuté a gelace u nich proběhla pouze částečně nebo neproběhla vůbec. Vzorky 2 a 4 jsou nažloutlé, neprůhledné, obsahovaly rozptýlené částice a měly charakter suspenze. Ve vzorku 3 lze vidět vyprecipitované částice. Takové vzorky byly vyhodnoceny jako nepoužitelné pro další zpracování a lze usoudit, že hydroxid vápenatý, použitý při syntézách vzorků 2 a 4, v kombinaci s vodním sklem není vhodný pro přípravu zubních cementů.

3.2.1 Sušení pomocí infračervených sušicích vah

Pro zjištění obsahu vody v gelu byla provedena analýza pomocí infračervených sušicích vah. Na obr. 16 jsou uvedeny grafické závislosti úbytku hmotnosti vody na čase.



Obr. 16: Závislost vlhkosti v hm. % na době sušení v minutách. (značení: číslo vzorku/ pH)

Z výše uvedených grafů vyplývá, že u některých vzorků probíhalo sušení velmi dlouhou dobu. Jedná se o vzorky, u kterých proběhla úplná gelace a tyto gely obsahovaly ve struktuře velké množství vody. Nejdelší dobu trvalo sušení vzorku 5 při pH 7. U vzorků 1 a 3 při pH 3 gelace proběhla, ale částečně vznikaly i jemné vyprecipitované částice. Proto byly pro další zpracování zvoleny tytéž vzorky ale při pH 7. Nejkratší dobu sušení obecně vykazoval vzorky 2, u nichž gelace neproběhla ani v jedné sadě pH a vyprecipitovaný prášek obsahoval pouze vodu vázanou ve svém povrchu.

Tabulka 6: Doba sušení připravených vzorků v minutách (zaokrouhleno)

vzorek	1	2	3	4	5	6
pH 3	41,7	14,00	19,7	28,4	43,7	26
pH 7	23,7	21,00	23	25	85	36
pH 10	17	17,00	17	21,4	21,5	27

Červeně podbarvené buňky označují dobře zgelované vzorky. U těchto vybraných vzorků lze předpokládat, že by mohly být vyhovující pro další zpracování a analýzy. Nejdelší doba sušení vykazují jednoznačně vzorky 5 v sadách o pH 3 a 7. Ačkoli vzorek 1 při pH 3 dosahuje delší dobu sušení než tentýž vzorek o pH 7, byl pro další zpracování upřednostněn vzorek při pH 7 pro lepší vzhled gelu. Vzorek 3 při pH 7 byl vybrán pro porovnání se vzorkem 1 též sady, jelikož by dalšími analýzami měla být prokázána přítomnost stejných produktů, ačkoli bylo pro přípravu vzorku 3 použito lithné vodní sklo. Sušení pomocí infračervených sušících vah nebylo provedeno u vzorků v sadě bez úpravy pH, která by se dala považovat jako sada zkušební a vzhledem ke vzniku precipitátů u ní nebylo předpokládáno, že by vzorky z této sady mohly být vyhovující pro následující analýzy a zpracování.

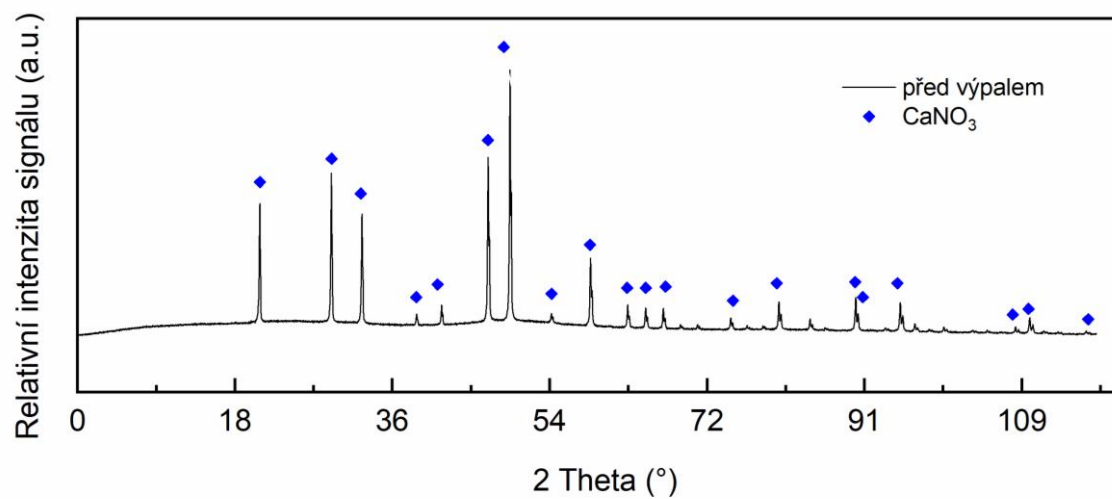
3.2.2 Fázové složení připravených produktů

Fázové složení bylo zjištěno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Této analýze bylo podrobeno všech 24 připravených vzorků. V *tabulce 7* lze vidět, že většina vzorků obsahovala uhličitany a nezreagované dusičnany, popřípadě určitý podíl očekávané amorfnní fáze. Pro další zpracování je potřebné vzorky vypálit, eliminovat dusičnany a uhličitany a vzorky analyzovat znovu pomocí XRD analýzy.

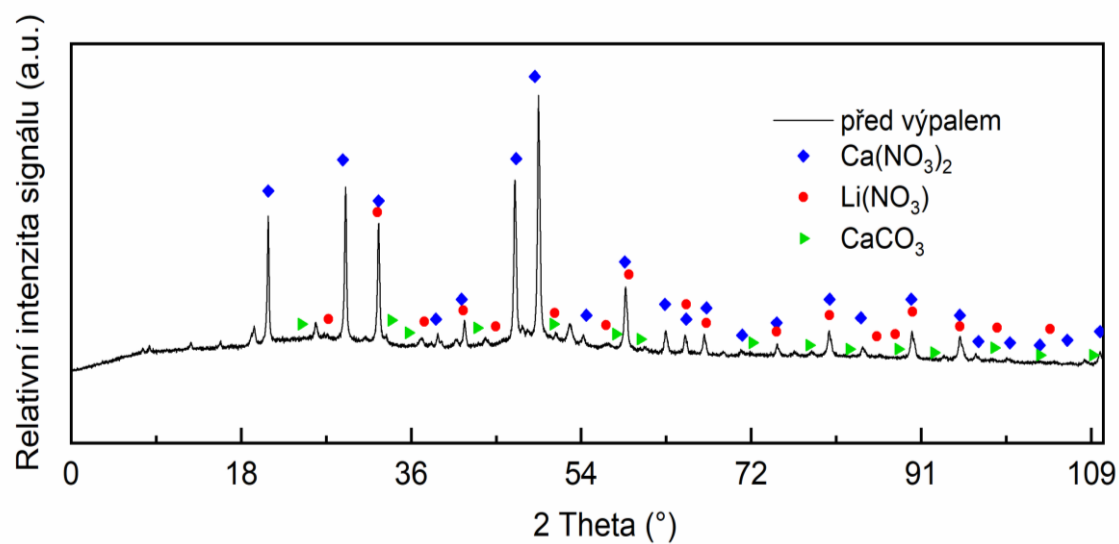
Tabulka 7: Fázové složení všech připravených vzorků zjištěné pomocí XRD analýzy

vzorek	1	2	3	4	5	6
bez úpravy pH	Ca(NO ₃) ₂ amorfnní fáze (dále jen A)	Ca(NO ₃) ₂ Ca(OH) ₂	A	Ca(CO ₃)	A	Ca(CO ₃) Li ₂ SiO ₃ A
pH 3	Ca(NO ₃) ₂ A	Ca(NO ₃) ₂ Ca(OH) ₂	Ca(NO ₃) ₂ Li(NO ₃) + A	Ca(NO ₃) ₂	Li(NO ₃) Na(NO ₃) Na(NO ₂) + A	Li(NO ₃)
pH 7	Ca(NO ₃) ₂ A	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃)	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃) Li(NO ₃) + A	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃) Li(NO ₃)	Li(NO ₃) Ca(CO ₃) A	Li(NO ₃) A
pH 10	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃)	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃) Ca(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃) Li(NO ₃)	Ca(NO ₃) ₂ Ca(CO ₃) A	Li(NO ₃) Ca(CO ₃) A	Li(NO ₃) Li ₂ (CO ₃) A

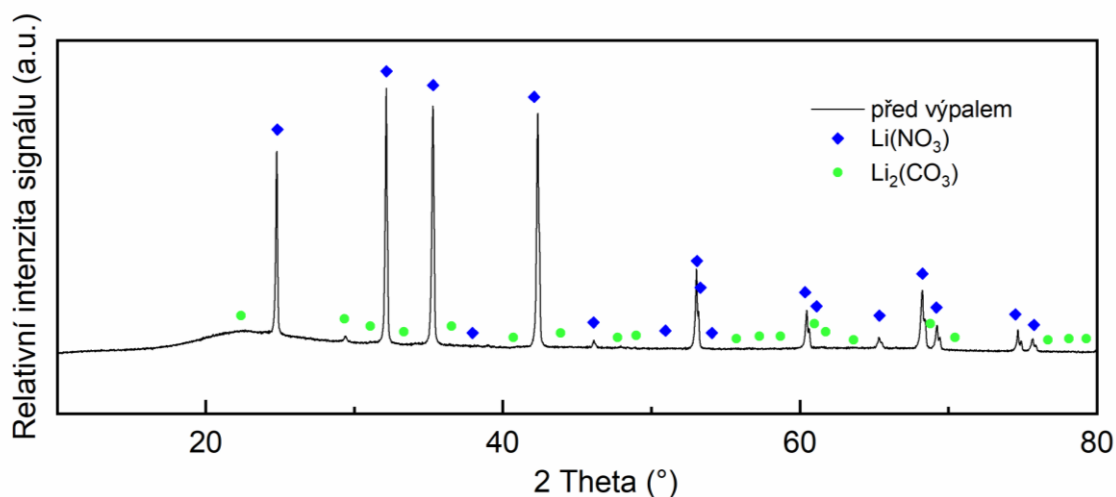
Jelikož je cílem práce připravit sklokeramický materiál, je potřeba prokázat ve vzorcích zastoupení amorfnní (skelné) fáze, jejíž přítomnost byla zjištěna pomocí XRD analýzy. Amorfnní fáze je přítoma u orientačně vybraných vzorků (1, 3 a 5 v sadě o pH 7) a dá se usoudit, že tyto vzorky budou vhodné pro žárovou mikroskopii a TG-DTA.



Obr. 17: Fázové složení vzorku 1 před výpalem



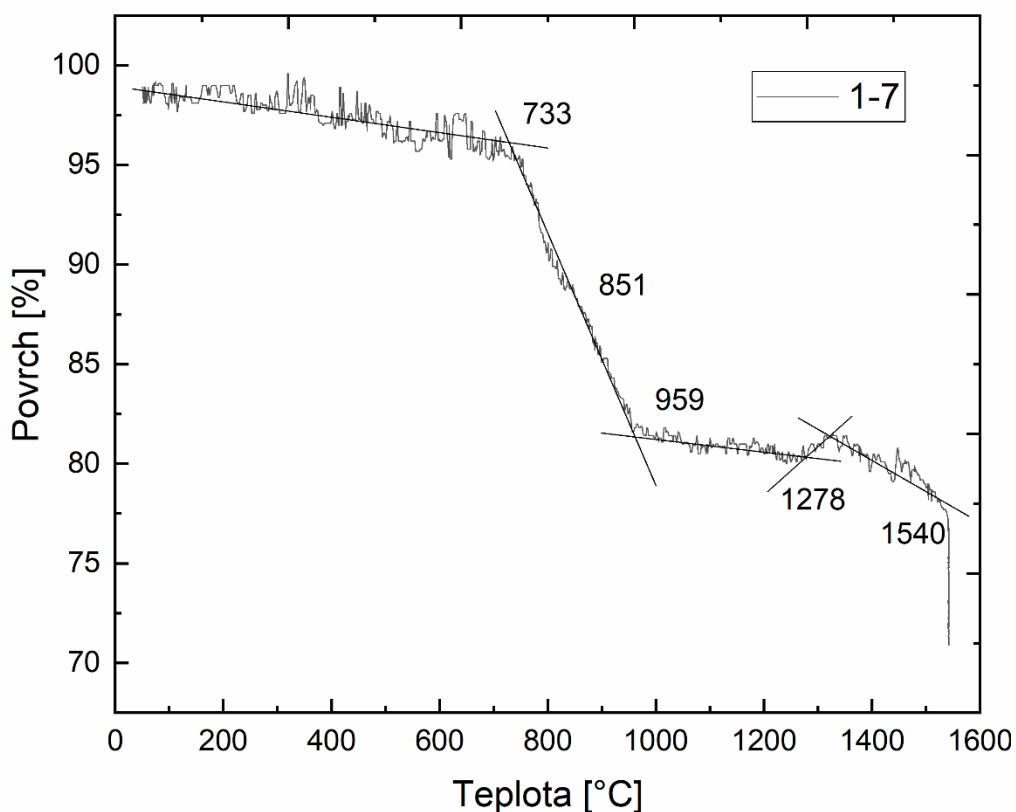
Obr. 18: Fázové složení vzorku 3 před výpalem



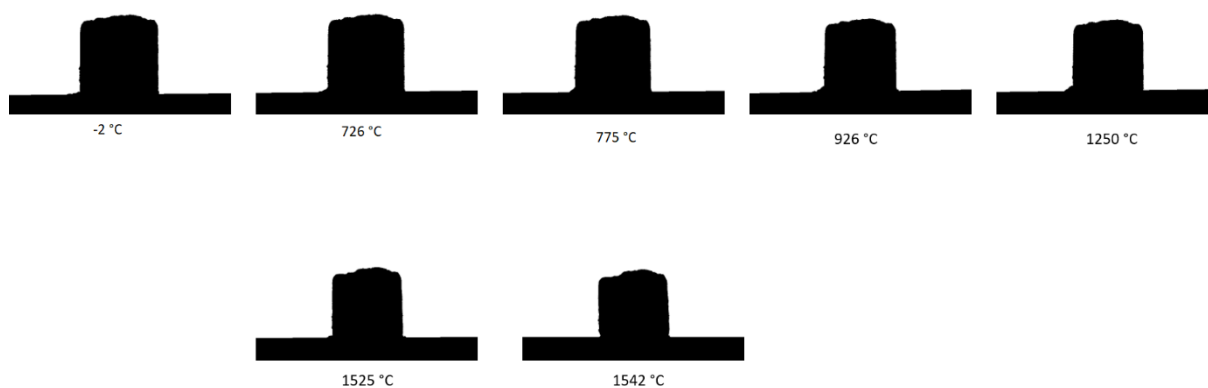
Obr. 19: Fázové složení vzorku 5 před výpalem

3.2.3 Žárová mikroskopie

Tyto vzorky byly pro následné tepelné zpracování analyzovány pomocí ŽM a TG-DTA. Pomocí žárové mikroskopie byla určena teplota optimální pro výpal. Křivka byla rozdělena na lineární oblasti, v jejichž průsečících nastává nějaká změna charakteru zkoumaného materiálu. Z protokolů každého měření byl získán bod slinování a byly vybrány ty obrázky, na nichž je vizuálně patrná nějaká změna povrchu vzorku (obr. 21, 23, 25).

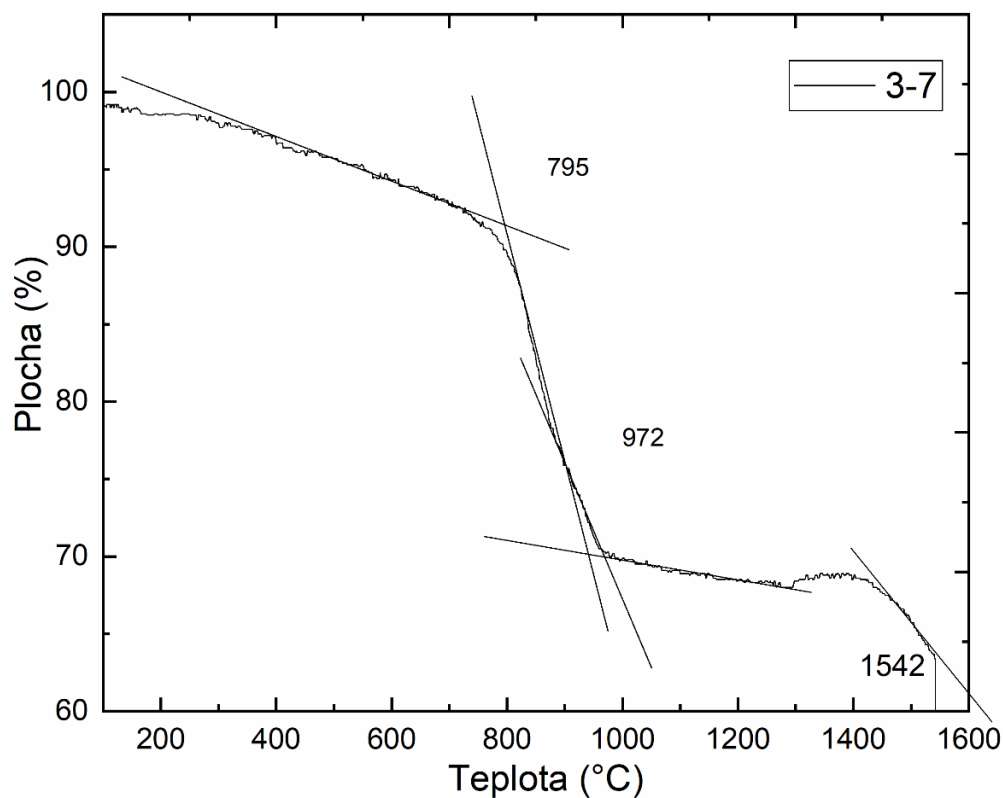


Obr. 20: Záznam žárové mikroskopie pro vzorek 1

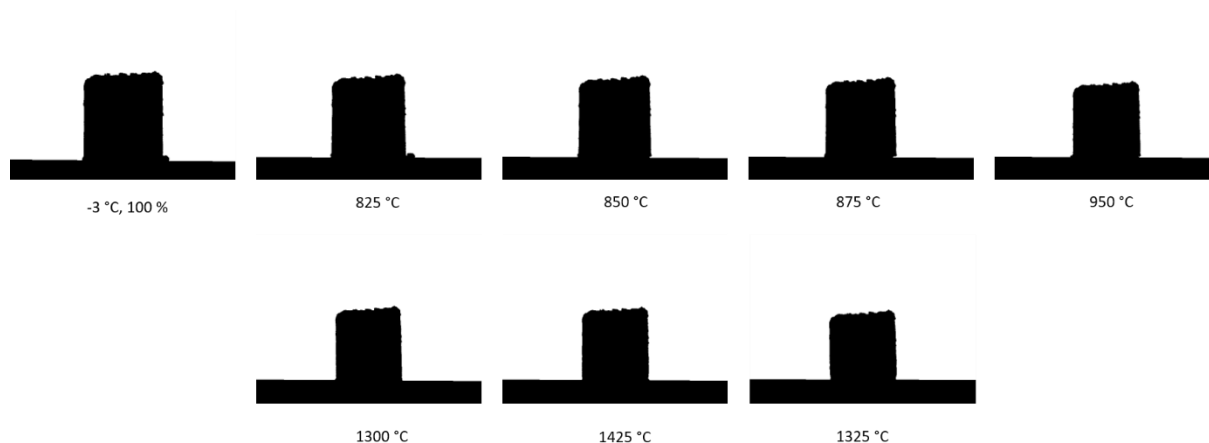


Obr. 21: Snímky vzorku pořízené během žárové mikroskopie pro vzorek 1

Vzorek 1 byl zahříván 5 °C za minutu až na teplotu 1600 °C, kde byla hodinu udržována. Z obr. 20 je patrné, že změny nastávají při teplotách okolo 730, 960 a 1540 °C. Bod slinování byl měřením stanoven na 900 °C a celkové smrštění odpovídalo 21 %.

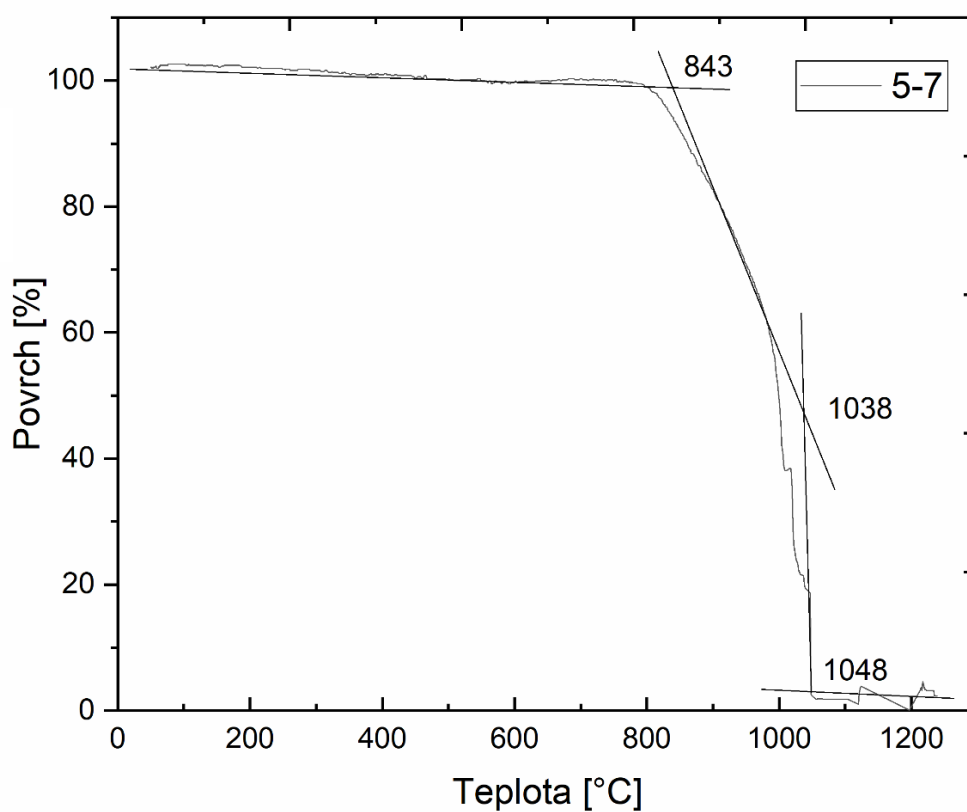


Obr. 22: Záznam žárové mikroskopie pro vzorek 3

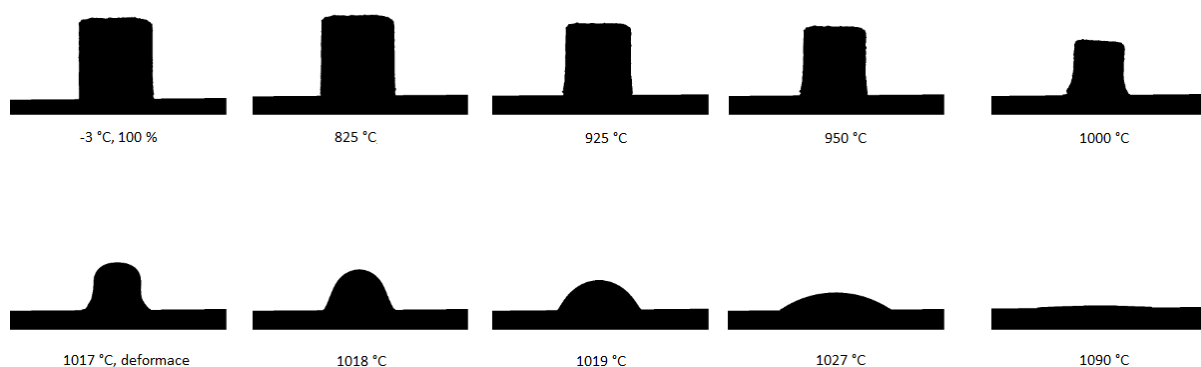


Obr. 23: Snímky vzorku 3 pořízené během žárové mikroskopie

Teplota slinování pro vzorek 3 byla stanovena na 850 °C. Celkové smrštění zkoumaného vzorku je přibližně 23 %.



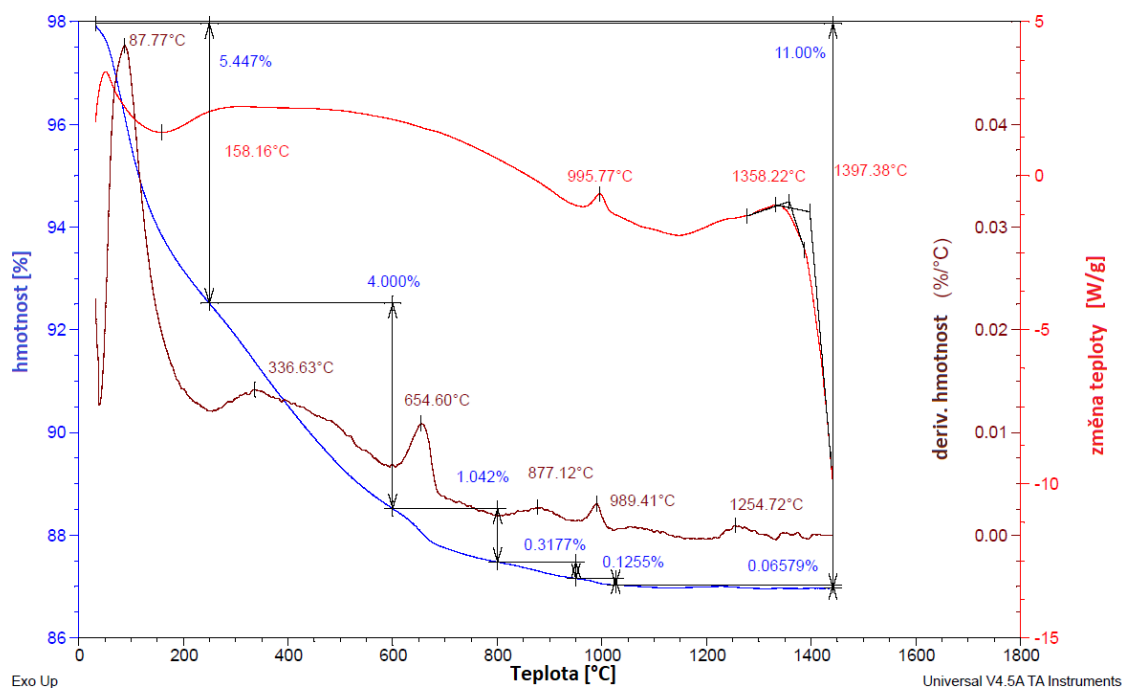
Obr. 24: Záznam žárové mikroskopie pro vzorek 5



Obr. 25: Snímky vzorku 5 pořízené během žárové mikroskopie

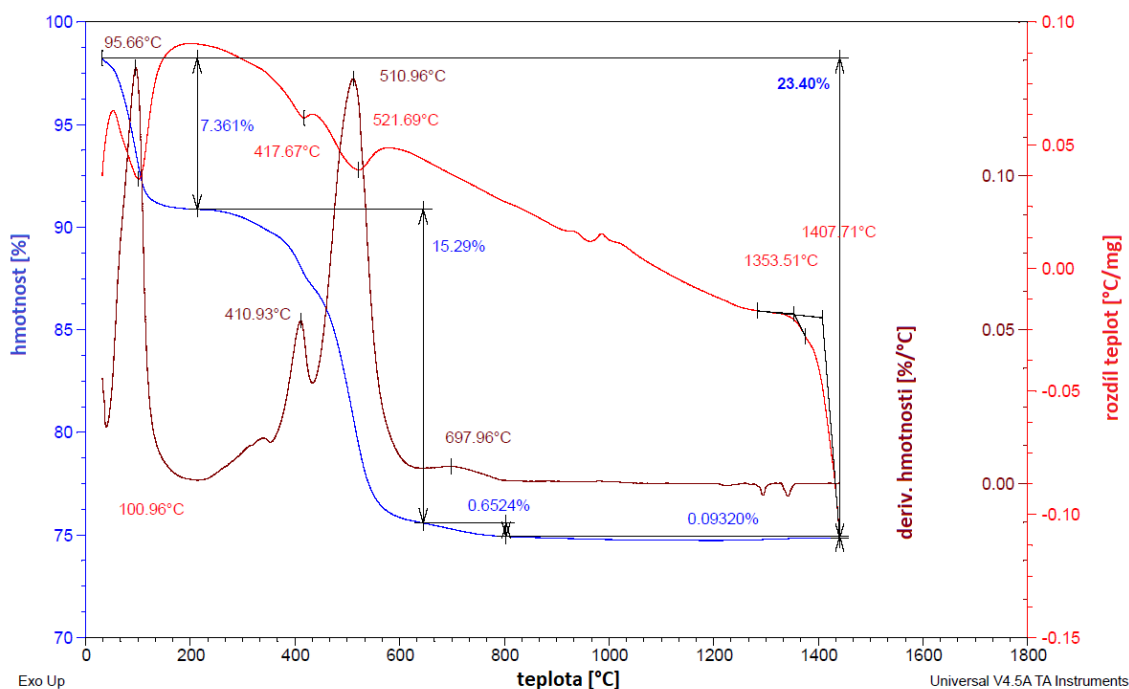
Analýza vzorku 5 ukázala odlišné chování, než bylo pozorováno u předešlých vzorků, což koresponduje i s odlišným zjištěným fázovým složením (viz obr. 31 dokazující přítomnost lithium disilikátu). Teplota slinování byla stanovena na 850 °C. Při dosažení teploty okolo 1017 °C (obr. 25) nastává deformace materiálu. Tato teplota by se již dala považovat za bod koule. Dalším zvýšením teploty až do 1090 °C dojde k úplnému roztavení materiálu a zahřívání do maximální nastavené teploty již není potřebné. Teplota měknutí a polokoule se pravděpodobně bude nacházet v rozmezí teplot 1015 až 1030 °C. Smrštění vzorku 5 od počátku po teplotu, při níž nastává deformace, je přibližně 62 %.

3.2.4 Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA)



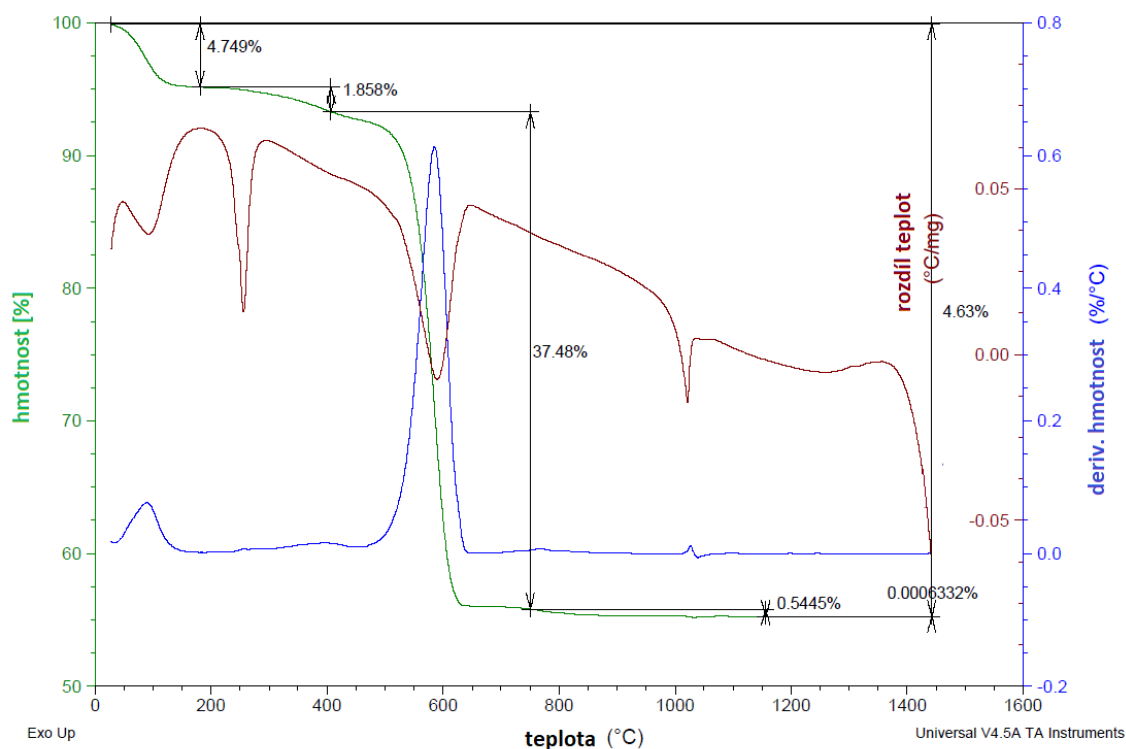
Obr. 26: Záznam TG-DTA pro vzorek 1 při pH 7

Na červené křivce v *obr. 26* je první endotermní pík způsoben odpařováním vody, sušením a částečnou dehydroxylací, což potvrzuje i hmotnostní úbytek. Při teplotě okolo 600 °C dochází k dalšímu úbytku hmotnosti vzhledem k rozkladu dusičnanů. Exotermní pík při teplotě 995,77 °C je možné přiřadit fázové přeměně, popřípadě krystalizaci. Hmotnost zůstává prakticky nezměněna. V rozmezí teplot 1358 a 1397 °C dochází pravděpodobně opět k fázovým přeměnám.



Obr. 27: Záznam TG-DTA pro vzorek 3 při pH 7

Na *obr. 27* byl opět sledován průběh červené křivky. V první části (do teploty přibližně 200 °C) dochází k částečné dehydroxylaci a sušení vzorku, což se projevuje endotermním píkem a úbytkem hmotnosti. Endotermní píky při teplotách 417,67 a 521,69 °C lze přiřadit rozkladu uhličitánů a dusičnanů. Opět je patrný výrazný úbytek hmotnosti (modrá křivka). Malý exotermní pík lze pozorovat v oblasti okolo 1000 °C a lze ho přisoudit jak možné krystalizaci, tak fázové přeměně. Píky v oblasti teplot od 1353,51 až 1407,71 °C charakterizují fázové přeměny.



Obr. 28: záznam TG-DTA pro vzorek 5 při pH 7

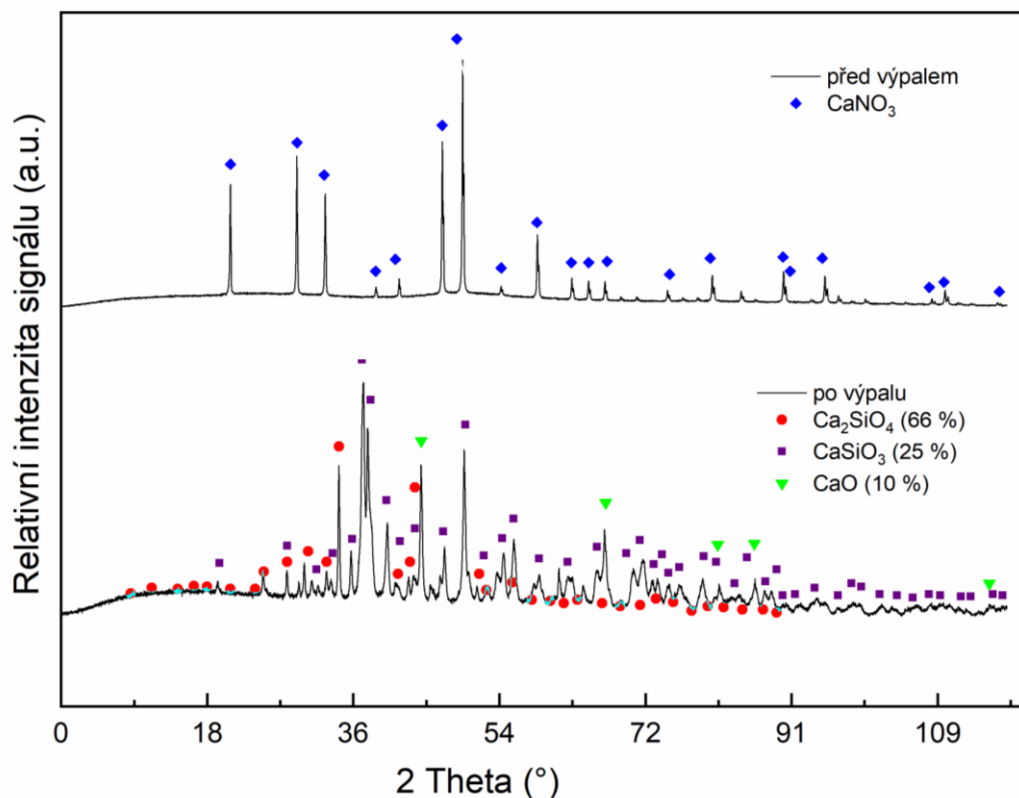
Vzorek 5 se opět liší od předchozích dvou i v analýze TG-DTA. Na hnědé křivce jsou přítomny do teploty asi 250 °C dva endotermní píky. Jedná se opět o částečnou dehydroxylaci a sušení. Hmotnostní úbytek činil přibližně 6,5 %. Výrazný endotermní pík doprovázený i dalším výrazným hmotnostním úbytkem lze vysvětlit jako oblast rozkladu dusičnanů a uhličitánů přítomných ve vzorku. Dalším zvyšováním teploty k hmotnostnímu úbytku téměř nedochází. Při teplotě kolem 1025 °C nastává fázová přeměna, popřípadě krystalizace.

Tabulka 8: Souhrn poloh píků prvních derivací hmotnosti a celkový úbytek hmotnosti

vzorek	poloha exotermických/ endotermických píků [°C]				celkový hmotnostní úbytek [hm. %]
1	158,16	995,77	1358,22	1398,7	11
3	417,67	521,69	1353,51	1047,71	23,4
5	260	600	1025	–	44,63

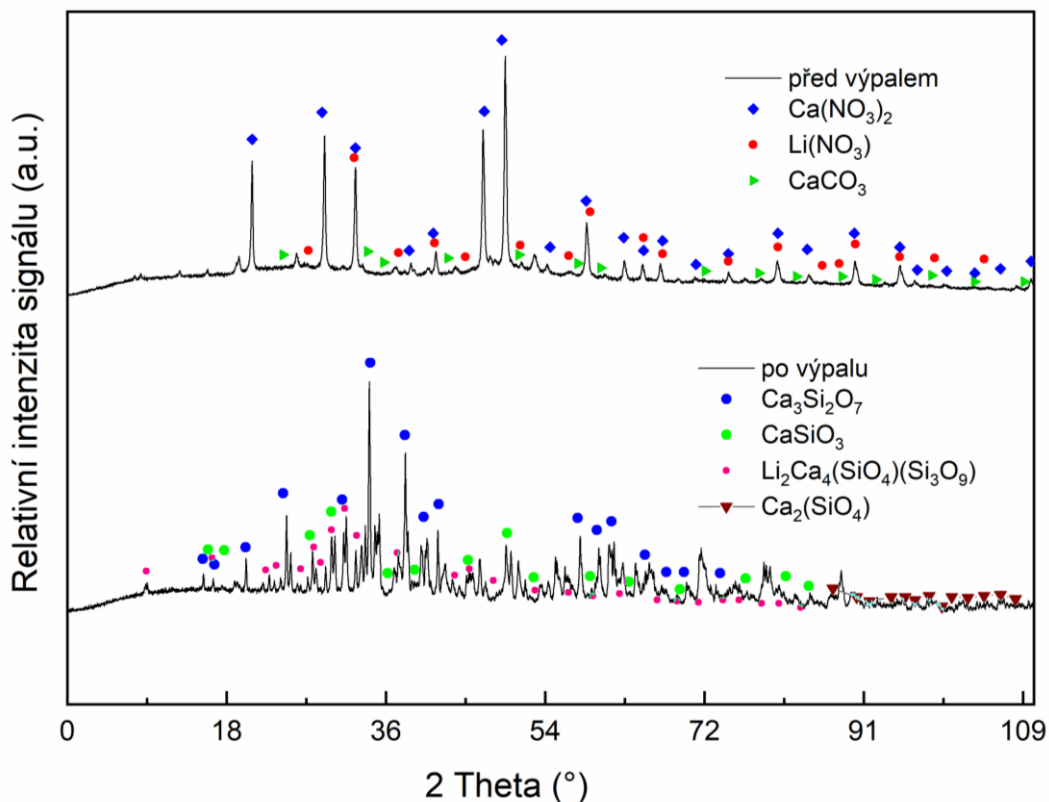
Výsledky změn vlastností vzorků při působení vysokých teplot lze analýzou TG-DTA zaznamenat z polohy píků křivky změna (rozdíl) teploty. Hodnoty teplot významných píků byly vyneseny do tabulky 8. Povahou píků lze předpovědět chování vzorku během působení zvyšující se teploty (sušení, dehydroxylace, fázová přeměna, rozklad či krystalizace). U žárové mikroskopie se hodnoty teplot, kdy nastává změna v charakteru vzorku, zjišťuje pomocí průsečíků tečen k vybraným oblastem křivky. Teploty, při kterých dochází ke změnám charakteru vzorků, zjištěné analýzou TG-DTA a ŽM jsou si velmi podobné.

3.2.5 Výsledky XRD analýzy po výpalu



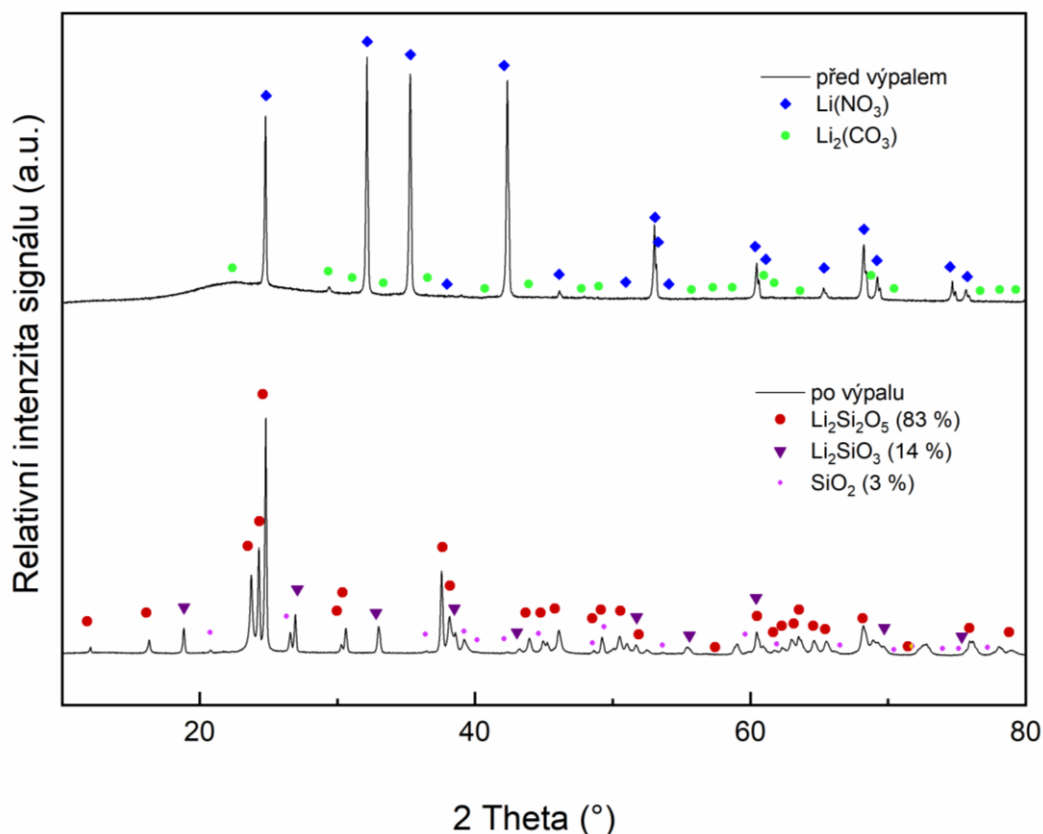
Obr. 29: Záznam XRD analýzy vzorku č. 1 před výpalem a po něm

Na obr. 29 výše můžeme vidět rentgenovou analýzu vzorku 1 při pH 7. Vzorek ve stavu před výpalem obsahoval téměř výhradně krystalický dusičnan vápenatý. Přítomnost dusíku byla způsobena přidáním množstvím kyseliny dusičné. Vzorek 1 po výpalu na 1000 °C již obsahuje 66 hm. % cíleného produktu dikalcium silikátu (larnit). Vzorek obsahoval i vedlejší produkty, kterými byly kalcium silikát (wollastonit) (25 hm. %) a oxid vápenatý (10 hm. %). Dusičnany byly vysokou teplotou rozloženy a eliminovány ze vzorku ve formě plynu. Po výpalu činila hmotnost prášku 44,9 hm. % původní navážky.



Obr. 30: Záznam XRD analýzy vzorku č. 3 před výpalem a po něm

Výpalem na 1000 °C došlo u vzorku 3 k odstranění dusičnanů a uhličitanů. Z původní hmotnosti zůstalo po výpalu 47 % hmotnosti. Vysokou teplotou došlo ke vzniku trikalciumpilíkátu - rankikitu ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) v zastoupení 40 hm. %, dále pak 31 hm. % dikalcium silikátu (Ca_2SiO_4) (larnitu), lithium kalcium silikátu v zastoupení 22 hm. % a kalcium silikátu (CaSiO_3), který byl obsažen ze 7 hm. %. Připravený produkt není fázově čistý a neodpovídá cílené struktuře. Přesto byl však i nadále zpracován pro možnou aplikaci. Pro docílení fázově čistého produktu se tato kombinace vstupních surovin neosvědčila.

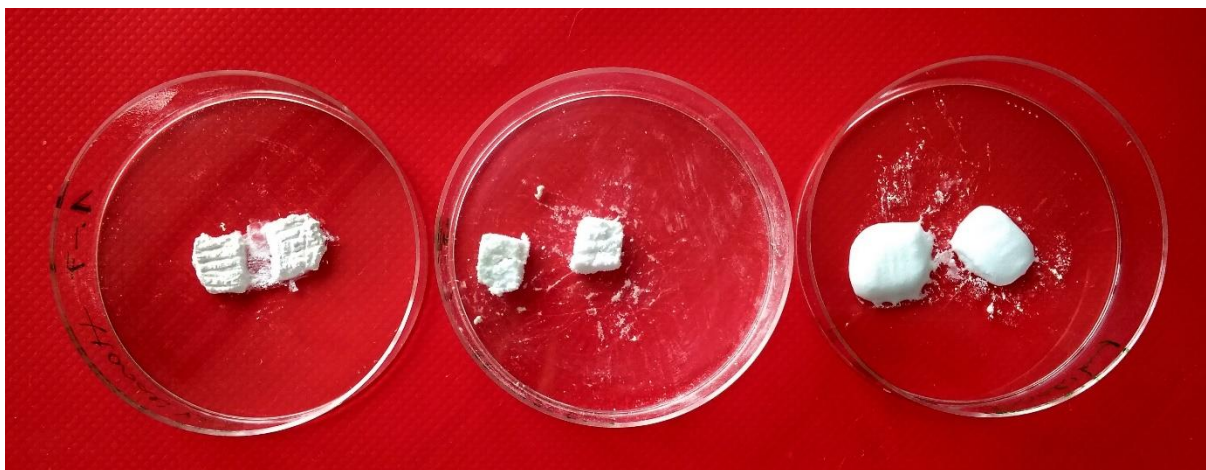


Obr. 31: Záznam XRD analýzy vzorku č. 5 před výpalem a po něm

Obr. 31 znázorňuje srovnání analýzy vzorku číslo 5 před a po tepelném zpracování. Prášek před výpalem byl tvořen dusičnanem a uhličitanem lithným. Tyto látky byly opět výpalem na teplotu 800 °C odstraněny ze struktury a analýzou bylo zjištěno, že po výpalu vzorek obsahuje 83 hm. % požadovaného lithium disilikátu, dále pak 14 hm. % lithium silikátu a pouze 3 hm. % oxidu křemičitého. Hmotnost prášku po výpalu činila 44 % z původní navážky.

3.2.6 Hydratace produktů

Navážky vzorků pro hydrataci byly shodné. Během mísení s vodou byla sledována objemová změna a tepelné zabarvení reakce. U vzorků 1 a 3 nedošlo smícháním s vodou k objemové ani teplotní změně. Tuhnutí těchto vzorků nastalo během několika minut. U vzorku 5 došlo ke zvětšení objemu napěněním, ale teplota se nezvýšila. Tento vzorek na rozdíl od předchozích dvou neztuhnul, ani po uplynutí 24 h. Po rozemletí a vysušení byly vzorky po hydrataci analyzovány pomocí XRD za účelem zjištění fázového složení a dokázání přítomnosti hydratačních produktů. Morfologie částic byla zkoumána pomocí SEM a porovnána se snímky vzorků před hydratací.



Obr. 32: Vzorky 1, 3 a 5 (zleva) po hydrataci

3.2.7 XRD analýza vzorků po hydrataci

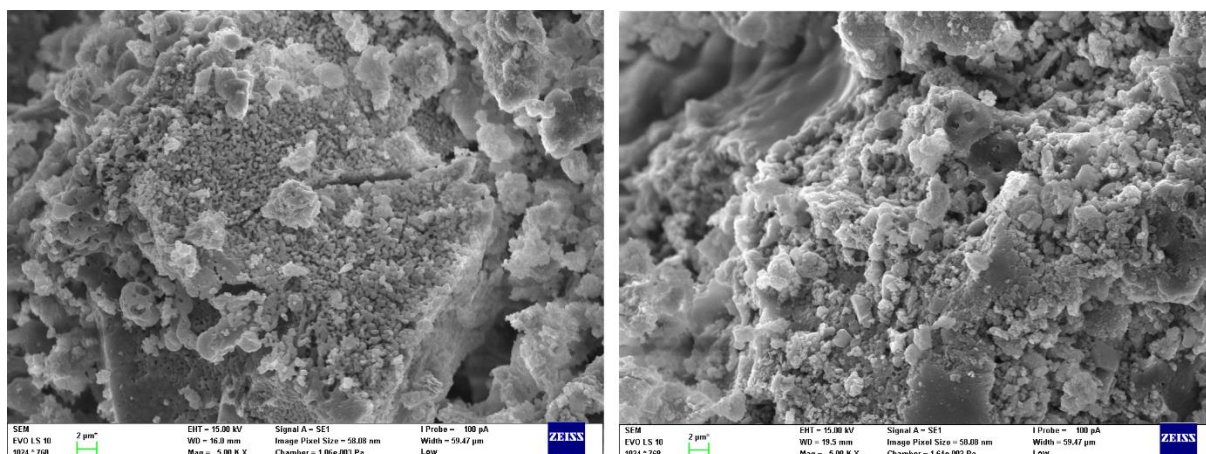
Na níže uvedených obrázcích jsou uvedeny záznamy XRD analýzy. Píky jsou vyznačeny různými barvami, z nichž každá představuje určitou fázi. U vzorku 1 je převažující fází larnit v zastoupení 62 hm. %, dále pak wollastonit zastoupen 28 hm. %. Portlandit je zastoupen 1 hm. %, kalcit 7 hm. % a oxid vápenatý 2 hm. %. Z toho vyplývá, že hydratace dala za vznik hydratačním produktům (portlandit a kalcit). Nejvíce zastoupenou fází ve vzorku 3 po hydrataci je rankinit o obsahu 35 hm. %. Wollastonit je zastoupen ze 32 hm. %. Významnou fází je také lithium kalcium silikát zastoupen 25 hm. %. Jeho přítomnost lze vysvětlit použitím lithného vodního skla při syntéze. Larnit je zde přítomen ze 6 hm. % a kalcit je zastoupen 2 hm. %. Poslední vzorek zůstal svým složením po hydrataci dle očekávání téměř beze změny. Lithium disilikát je zastoupen 83 hm. %, oxid křemičitý (quartz) je obsažen ze 4 hm. % (nárůst na dvojnásobek než u vzorku před hydratací) a lithium silikát tvoří 12 hm. % vzorku.

Tabulka 9: Fázové složení vzorků po hydrataci

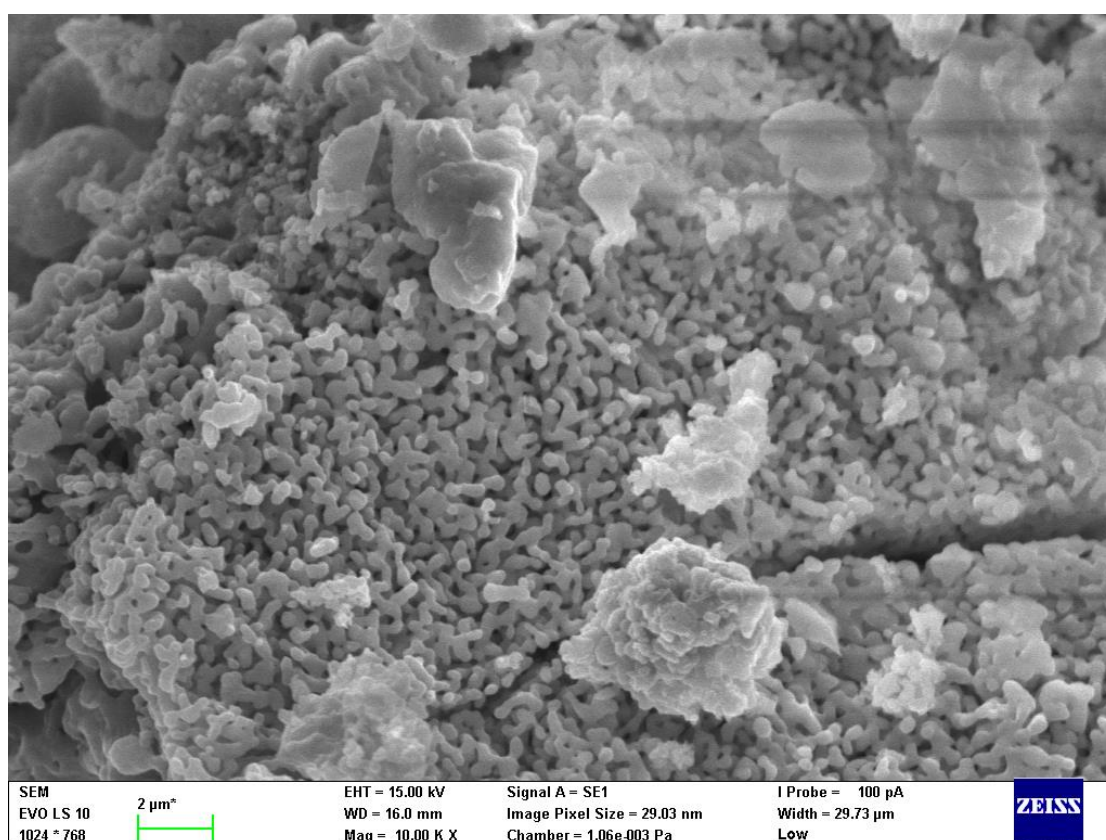
vzorek 1		vzorek 3		vzorek 5	
fáze	[hm. %]	fáze	[hm. %]	fáze	[hm. %]
Ca_2SiO_4 (larnit)	62	CaSiO_3 (wollastonit)	32	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (lithium disilikát)	83
CaSiO_3 (wollastonit)	28	Ca_2SiO_4 (larnit)	6	SiO_2 (oxid křemičitý)	4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandit)	1	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (rankinit)	35	LiSiO_3 (lithium silikát)	12
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (kalcit)	7	$(\text{Li}_2\text{Ca}_4(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_9))$ lithium-kalcium silikát	25	—	—
CaO	2	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (kalcit)	2	—	—

3.2.8 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie byla provedena za účelem prozkoumání morfologie povrchu připravených práškových materiálů a případné prokázání přítomnosti hydratačních produktů. Byla porovnána morfologie vypálených vzorků před hydratací a po ní při 5 000násobném zvětšení. Výsledné snímky dokazují, že ačkoli je povrch zkoumaných vzorků hodně členitý, tak po hydrataci zůstal téměř beze změny. Tyto výsledky potvrzují, že hydratace proběhla minimálně (vzorek 1), nebo neproběhla vůbec (vzorek 3 a 5), jak již bylo zjištěno pomocí analýzy XRD.

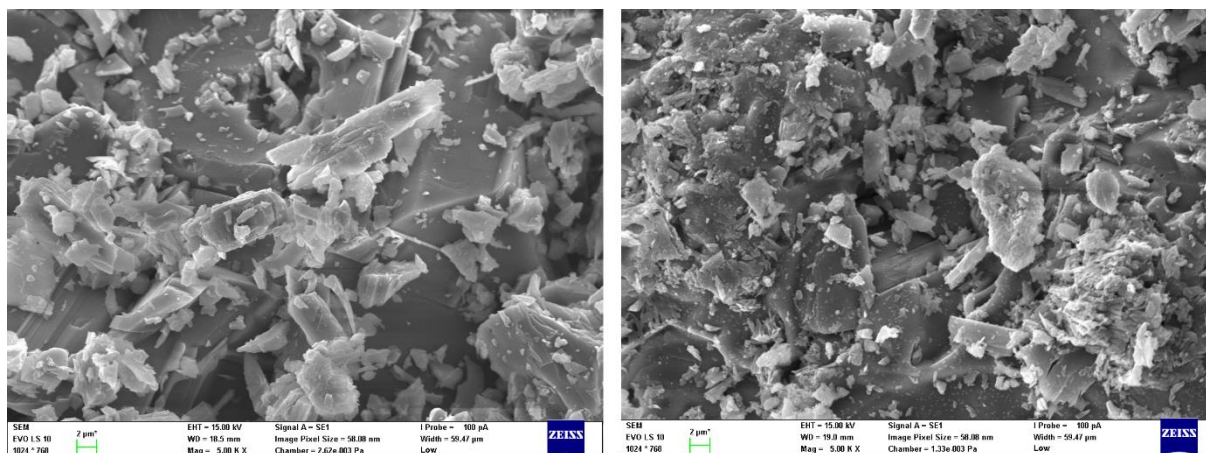


Obr. 33: Vzorek 1 před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo) při zvětšení 5 000

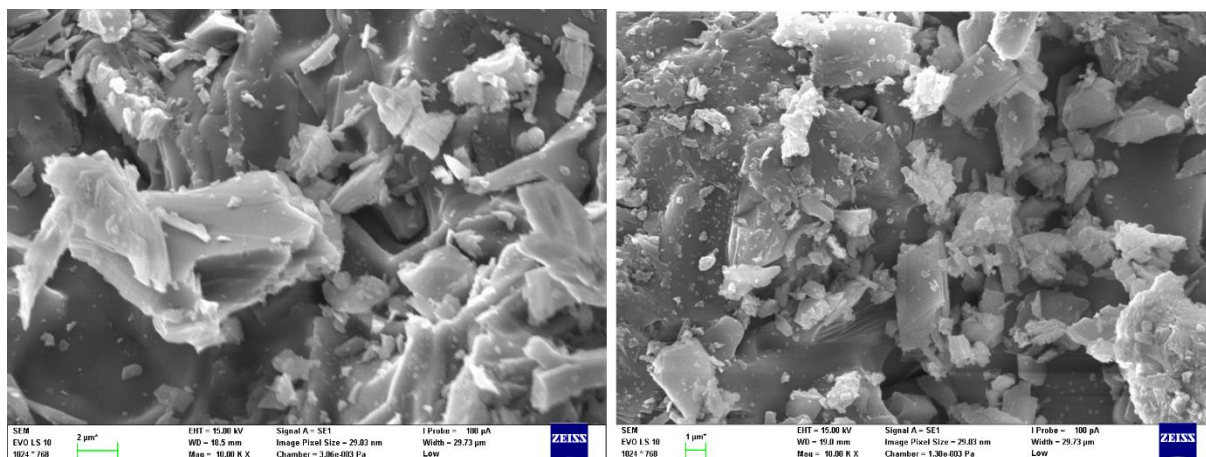


Obr. 34: Vzorek 1 před výpalem při zvětšení 10 000

Ačkoli byla XRD analýzou zjištěna ve vzorku 1 přítomnost malého množství hydratačních produktů, tak při zvětšení 5 000 nebyl patrný vizuální rozdíl, co se morfologie povrchu vzorku týče. Povrch práškového materiálu je výrazně členitý.

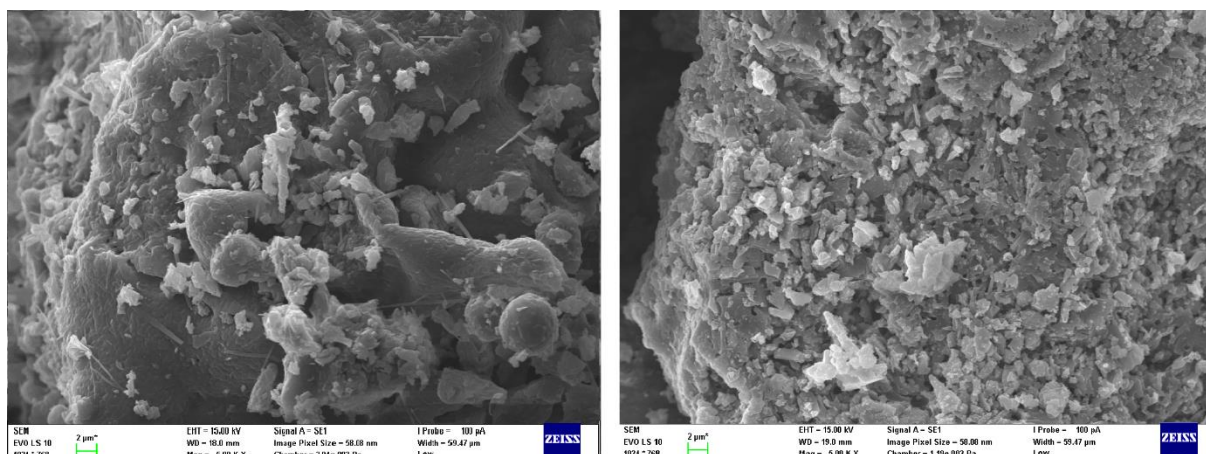


Obr. 35: Vzorek 3 před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo) při zvětšení 5 000

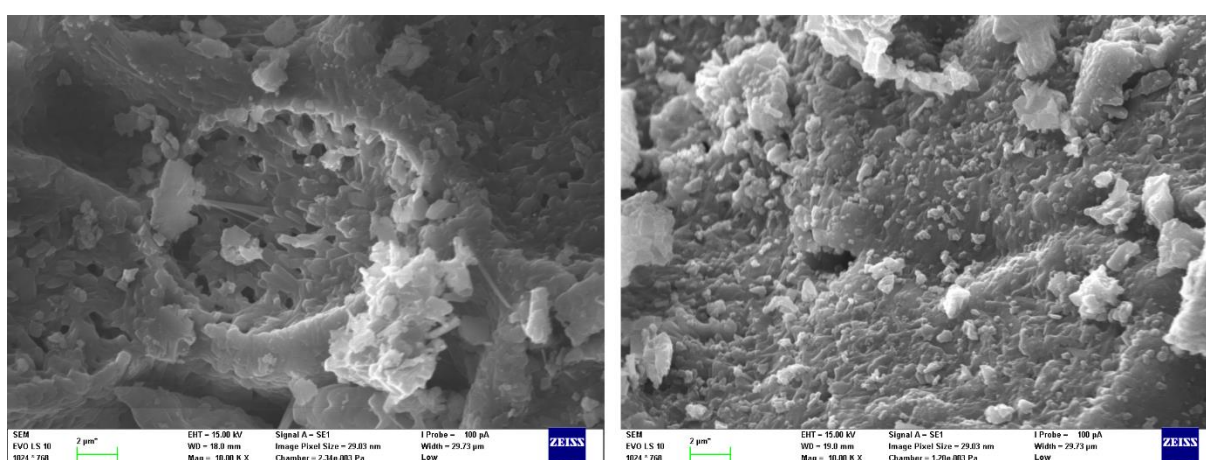


Obr. 36: Vzorek 3 před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo) při zvětšení 10 000

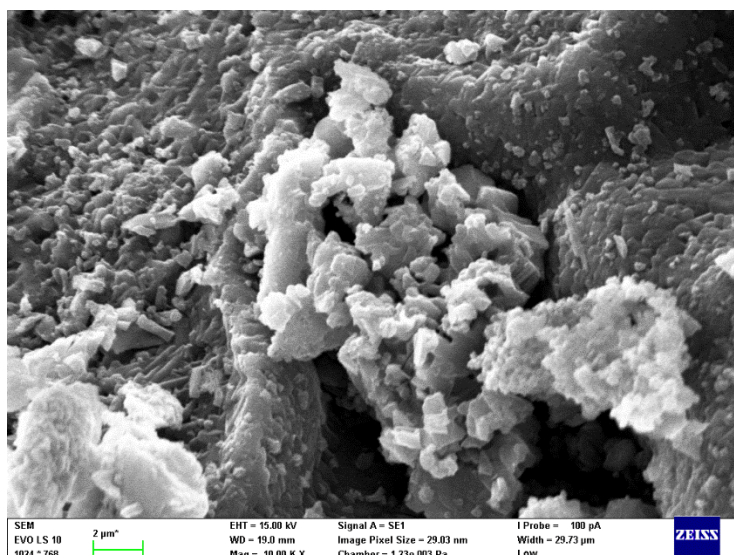
Na obr. 36 je jasné patrné, že u vzorku nedošlo ke vzniku hydratačních produktů. Morfologie vzorku před hydratací a po ní je na pohled prakticky totožná. Povrch vzorku 3 je méně členitý než u vzorku 1.



Obr. 37: Vzorek 5 před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo) při zvětšení 5000



Obr. 38: Vzorek 5 před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo) při zvětšení 10 000



Obr. 39: Vzorek 5 po hydrataci při zvětšení 5 000

Snímky povrch vzorku 5 po hydrataci vypadají výrazně členitější než u vzorku před výpalem, takže by se mohlo zdát, že došlo ke vzniku hydratačních produktů, avšak není tomu tak. Rentgenová difrakční analýza přítomnost takových produktů neprokázala a fázové složení před hydratací i po ní zůstalo téměř beze změny.

3.2.9 Příprava sklokeramického povlaku



Obr. 40: Vzorek č. 5 před výpalem, po výpalu na 1000 °C a 1200 °C, (zleva)

Jelikož vzorek 5 vykazoval nejlepší výsledky a vhodné fázové složení, byl podroben výpalu v muflové peci na korundové podložce nejprve na 1000 °C. Po tomto výpalu byl vzorek slinutý, nerozpadal se, ale jeho povrch byl pořád spíše podobný prášku než hladkému sklokeramickému materiálu. Proto byl vypálen znovu na 1200 °C. Vypálením bylo docíleno bílého hladkého povrchu velmi podobnému zubní korunce.

4 ZÁVĚR

Pomocí syntézy sol-gel byly nejprve připraveny práškové materiály vhodné pro výrobu zubních cementů či sklokeramiky pro dentální aplikace. Základem bylo 6 vzorků, které byly připraveny bez úpravy pH a poté byly syntetizovány znovu při pH ovlivněném kyselinou dusičnou a amoniakem na hodnoty 3, 7 a 10. U některých vzorků během syntézy nastala precipitace částic, jiné vzorky zkarbonatovaly a u dalších neproběhla gelace. Tyto vzorky byly vyřazeny a byly vybrány tři nejlepší (vzorky 1, 3 a 5, při pH 7), které byly následně charakterizovány XRD analýzou, žárovou mikroskopií, a TG-DTA. Následně byly vzorky vypáleny v peci na teplotu určenou žárovou mikroskopií a poté byly opět podrobeny analýze fázového složení. Oba XRD záznamy byly vyhodnoceny a složení vzorků před výpalem a po něm bylo porovnáno. Výpalem byly ze struktury odstraněny uhličitany a dusičnany. Záznamy XRD analýzy prokázaly přítomnost požadovaných produktů – lithium disilikátu a dikalcium silikátu.

Pro zjištění, zda-li bude připravený materiál vyhovovat jakožto materiál pro výrobu zubního cementu, byla potřeba vystavit materiál působení vodného prostředí. Část vypálených prášků byla proto smísena s vodou v poměru 7:3 a směs byla vytvarována. Takto připravené vzorky byly ponechány po dobu 24 hodin v exsikátoru, aby u nich proběhla hydratace a tuhnutí. Vzorky 1 a 3 začaly tuhnout již po několika minutách, zatímco vzorek 5 neztuhnul ani po uplynutí 24 hodin. Následně byly všechny vzorky vysušeny a rozemlety a byla u nich znovu provedena XRD analýza, za účelem zjištění fázového složení po hydrataci. Vzorky před hydratací a po zhydratování byly také zkoumány rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM) pro přítomnost hydratačních produktů. U vzorku 1 byla prokázána přítomnost hydratačního produktu portlanditu a karbonatace kalcitu. Vzorek 3 obsahoval minimální množství hydratačních produktů, ačkoli výsledkem měl být stejný produkt jako u vzorku 1. Výchozími látkami byly pro oba vzorky vodní sklo a dusičnan vápenatý tetrahydrát, ale u vzorku 3 bylo na rozdíl od vzorku 1 použito lithné vodní sklo. U vzorku 5, který obsahoval 83 hm. % lithium disilikátu po výpalu i po hydrataci, nevznikly žádné hydratační produkty, což prokázala jak XRD analýza, tak studium morfologie částic za pomoci SEM.

Pro potvrzení vzniku sklokeramického povlaku byl díky svému požadovanému fázovému složení vybrán vzorek 5, který byl vypálen v peci nejprve na 1000 °C, ale tato teplota nebyla dostačující, protože nevznikl hladký povlak. Z toho důvodu byl vzorek vypálen ještě jednou na vyšší teplotu 1200 °C. Po tomto výpalu již vzorek svým vzhledem připomínal povrch zubu.

Na základě těchto výsledků, lze usoudit, že připravené vzorky cílené na analogy dikalcium silikátu jako složky MTA se sice podařilo připravit (vzorky 1 a 3), ale aplikace jakožto zubní cement se u těchto materiálů neosvědčila. Vzorek 5, kde se touto cestou podařilo připravit vysoké procento lithium disilikátu (83 hm. %) bude pravděpodobně nejvhodnějším materiálem na výrobu zubní korunky, jelikož si i v přítomnosti deionizované vody zachovává stejné složení. Doba hydratace byla ale pouze jeden den a není tedy jisté, zda-li by hydratace nenastala za delší dobu, což by odpovídalo hydrataci čistého dikalcium silikátu.

Aby mohl být jakýkoli nově připravený materiál použit v běžné praxi, musel by samozřejmě projít řadou testů, zahrnující testy in-vitro, in-vivo a klinické testy a také splňovat náročné podmínky dané zákony.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BEZDĚKOVÁ, Milada, Kateřina KIKALOVÁ a Miroslav KOPECKÝ. *Anatomie 2 orgánologie*. Olomouc: Fakulta zdravotnických věd Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
- [2] MAZÁNEK, Jiří. *Stomatologie pro dentální hygienistky a zubní instrumentárky*. Praha: Grada Publishing, 2015. ISBN 978-80-247-4865-8.
- [3] KLEPÁČEK, Ivo a Jiří MAZÁNEK. *Klinická anatomie ve stomatologii*. Ilustroval Ivan HELEKAL. Praha: Grada, 2001. ISBN 80-7169-770-2.
- [4] PAN, Haobo, Xiaoli ZHAO, Brian W. DARVELL a William W. LU. Apatite-formation ability – Predictor of “bioactivity”? *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(11), 4181-4188 [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.05.013. ISSN 17427061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706110002412>
- [5] ANANTH, H. S. MOHAMMED, M. ANAND, G. S. AMARNATH, Sunil MANKAR a Vinaya KUNDAPUR. A Review on Biomaterials in Dental Implantology. *International Journal of Biomedical Science* [online]. 2015, 2015 September 8, **II**(3), 113–120 [cit. 2018-12-16]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4614011/>
- [6] HENCH, Larry L. a Julian Raymond JONES. *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. Cambridge: Woodhead, c2005. ISBN 185573737X.
- [7] PAWAR, Eshwar. A Review Article on Acrylic PMMA. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering* [online]. **13**(2), 0 1 - 04 [cit. 2018-12-16]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/ad61/219b6ba55928f602f2512027f15f7f8eba20.pdf>
- [8] SPASOJEVIC, Pavle, Milorad ZRILIC, Vesna PANIC, Dragoslav STAMENKOVIC, Sanja SESLIJA a Sava VELICKOVIC. The Mechanical Properties of a Poly(methyl methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di- n -butyl Itaconate. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2015, **2015**, 1-9 [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.1155/2015/561012. ISSN 1687-9422. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/561012/>
- [9] FERNÁNDEZ, Eduardo. Simplified Classification for Dental Ceramics. *Journal of Dental Science and Therapy* [online]. 2016, **1**(2), 22-25 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.24218/jdst.2016.09. ISSN 23986700. Dostupné z: <http://verizonaonlinepublishing.com/PDF/Dental/JournalofDentalScienceandTherapy9.pdf>
- [10] LEUCITOVÁ DENTÁLNÍ KERAMIKA. *Chemické listy* [online]. 2013, **107**(11), 856-861 [cit. 2019-03-17]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2013_11_856-861.pdf
- [11] Implantologie. *Implantologie* [online]. 2015 [cit. 2018-12-16]. Dostupné z: <http://kari-dent.cz/services/implantologie>
- [12] KAUR, Gurbinder, O.P. PANDEY, K. SINGH, Dan HOMA, Brian SCOTT a Gary PICKRELL. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2014, **102**(1), 254-274 [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.1002/jbm.a.34690. ISSN 15493296. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.34690>

- [13] BAINO, Francesco, Sepideh HAMZEHLU a Saeid KARGOZAR. Bioactive Glasses: Where Are We and Where Are We Going?. *Journal of Functional Biomaterials* [online]. 2018, **9**(1) [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.3390/jfb9010025. ISSN 2079-4983. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-4983/9/1/25>
- [14] PIRAYESH, Hamidreza, John A. NYCHKA a S. BOSE. Sol-Gel Synthesis of Bioactive Glass-Ceramic 45S5 and its in vitro Dissolution and Mineralization Behavior. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(5), 1643-1650 [cit. 2018-11-21]. DOI: 10.1111/jace.12190. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12190>
- [15] FAROOQ, Imran, Zonera IMRAN, Umer FAROOQ, Ali LEGHARI, Humera ALI a Shankargouda PATIL. Bioactive Glass: A Material for the Future. *World Journal of Dentistry* [online]. 2012, **3**, 199-201 [cit. 2018-12-15]. DOI: 10.5005/jp-journals-10015-1156. ISSN 09766006. Dostupné z: <http://www.jaypeejournals.com/eJournals/ShowText.aspx?ID=3022&Type=PAID&TYP=TOP&IN=~eJournals/images/JPLGO.gif&IID=234&isPDF=YES>
- [16] JITARU, Stefan, Ioana HODISAN, Lucia TIMIS, Anamaria LUCIAN a Marius BUD. THE USE OF BIOCERAMICS IN ENDODONTICS - LITERATURE REVIEW. *Clujul Medical* [online]. 2016, **89**(4), 470-473 [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.15386/cjmed-612. ISSN 2066-8872. Dostupné z: <http://www.clujulmedical.umfcluj.ro/index.php/cjmed/article/view/612>
- [17] BAI, Yang, Lian PENG a Qingshan ZHU. The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2017, **457**, 129-134 [cit. 2019-03-17]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.032. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309316305403>
- [18] YE, Jianxia, Cuilian WEN, Junru WU, Na WEN, Baisheng SA a Teng ZHANG. Mechanical and bioactive properties of lithium disilicate glass-ceramic mixtures synthesized by two different methods. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2019, **509**, 1-9 [cit. 2019-03-17]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.004. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309319300080>
- [19] The Science Behind Lithium Disilicate: A Metal-Free Alternative. *Dentistry today* [online]. 2009 [cit. 2019-03-17]. Dostupné z: <https://www.dentistrytoday.com/dental-materials/971->
- [20] Časopis České stomatologické komory. 2017, 27(4). ISSN 1210-3381.
- [21] EL-MELIEGY, Emad a Richard VAN NOORT. Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications. *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*. Springer, New York, NY, 2012, s. 209-218. ISBN 978-1-4614-1228-1.
- [22] ABOUT, Imad. Biodentine: from biochemical and bioactive properties to clinical applications. *Giornale Italiano di Endodonzia* [online]. 2016, **30**(2), 81-88 [cit. 2018-11-28]. DOI: 10.1016/j.gien.2016.09.002. ISSN 11214171. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1121417116300255>

- [23] SONARKAR, Snehal a Ruchet PURBA. *Bioactive materials in conservative dentistry* [online]. Int J Contemp Dent Med, 2015, **2015** [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.15713/ins.ijcdmr.47.
- [24] KUMAR, Amit, Neeraj K MISHRA, Pratibha CHAUDHAR a Rajeev SING. Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2015, **5**(12), 98-105. ISSN 2231-606X.
- [25] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online]. 1990, **90**(1), 33-72 [cit. 2019-04-08]. DOI: 10.1021/cr00099a003. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [26] RAO, Bolla G., Deboshree MUKHERJEE a Benjaram M. REDDY. Sol Gel Process: Novel approaches for preparation of nanoparticles. *Nanostructures for Novel Therapy: Novel approaches for preparation of nanoparticles* [online]. Science Direct, 2017, 2017, , 1-36 [cit. 2019-04-08]. DOI: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00001-3. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/sol-gel-process>
- [27] LUCAS-GIROT, Anita, Fatima Zohra MEZAH, Mohamed MAMI, Hassane OUDADESSE, Abdelhamid HARABI a Marie LE FLOCH. Sol-gel synthesis of a new composition of bioactive glass in the quaternary system SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2011, **357**(18), 3322-3327 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.002. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309311003966>
- [28] LI, WEIJIA, JING ZHOU a YUYIN XU. Study of the in vitro cytotoxicity testing of medical devices. *Biomedical Reports* [online]. 2015, **3**(5), 617-620 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.3892/br.2015.481. ISSN 2049-9434. Dostupné z: <https://www.spandidos-publications.com/10.3892/br.2015.481>
- [29] ASLANTÜRK, Özlem Sultan. In Vitro Cytotoxicity and Cell Viability Assays: Principles, Advantages, and Disadvantages. LARRAMENDY, Marcelo L. a Sonia SOLONESKI, ed. *Genotoxicity - A Predictable Risk to Our Actual World* [online]. InTech, 2018, 2018-07-11 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.5772/intechopen.71923. ISBN 978-1-78923-418-3. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/genotoxicity-a-predictable-risk-to-our-actual-world/in-vitro-cytotoxicity-and-cell-viability-assays-principles-advantages-and-disadvantages>
- [30] MOHAMED, Saks, Upreti SABITA, S RAJENDRA a Dang RAMAN. Genotoxicity: Mechanisms, Testing Guidelines and Methods. *Global journal of Pharmacy & pharmaceutical Science* [online]. 2017, **1**(5) [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.19080/GJPPS.2017.02.555575. ISSN 2573-2250. Dostupné z: <https://juniperpublishers.com/gjpps/pdf/GJPPS.MS.ID.555575.pdf>
- [31] ARYAL, Sagar. Ames Test – Introduction, Principle, Procedure, Uses and Result Interpretation. MicrobiologyInfo.com [online]. 2019 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://microbiologyinfo.com/ames-test/>

- [32] Comet Assay [online]. 2019 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/life-science/cell-biology/cancer-research/learning-center/cancer-research-protocols/comet-assay.html>
- [33] KOKUBO, Tadashi a Hiroaki TAKADAMA. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials* [online]. 2006, , 2907-2915 [cit. 2018-11-21]. DOI: doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/3290/3d0e208337e5aced17149c15bbc1b61cc7f3.pdf>
- [34] MÜLLER, Lenka a Frank A. MÜLLER. Preparation of SBF with different HCO₃⁻ content and its influence on the composition of biomimetic apatites. *Acta Biomaterialia* [online]. 2006, **2**(2), 181-189 [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.1016/j.actbio.2005.11.001. ISSN 17427061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S174270610500156X>
- [35] MARQUES, Margareth R. C., Raimar LOEBENBERG a May ALMUKAINZI. Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing. *Dissolution Technologies* [online]. 2011, **18**(3), 15-28 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.14227/DT180311P15. ISSN 1521298X. Dostupné z: http://www.dissolutiontech.com/DTresour/201108Articles/DT201108_A02.pdf
- [36] RENITA, D., S. RAJENDRAN a A. CHATTREE. Infuence of Artificial Saliva on the Corrosion Behavior of Dental Alloys: A review. *Indian Journal of Advances in Chemical Science* [online]. 2016, **4**(4), 478-483 [cit. 2019-04-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/312576704_Influence_of_Artificial_Saliva_on_the_Corrosion_Behavior_of_Dental_Alloys_A_review
- [37] KERN & SOHN GmbH. *Moisture analyser MLS-D: Infrared moisture analyzer with graphics display and a vast database* [online]. Balingen - Germany, 2018 [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://www.kern-sohn.com/shop/en/laboratory-balances/moisture-analyzers/MLS-D/>
- [38] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj SEDLÁČEK. Co nabízí současná RTG strukturní analýza?. *Chemické listy* [online]. 2008, **102**, 889-901 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf
- [39] BUZEK, Lukáš. *Fosfátová pojiva* [online]. Vysoké učení technické v Brně, 2008 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_ve-rejne.php?file_id=4824. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. František Šoukal PhD.
- [40] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMANOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza* [online]. Praha: VŠCHT PRAHA, 2012 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [41] BANDYOPADHYAY, Amit a Susmita BOSE, ed. *Characterization of biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, c2013. ISBN 978-0-12-415800-9.
- [42] VERNON-PARRY, K.D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* [online]. 2000, **13**(4), 40-44 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1016/S0961-1290(00)80006-X.

ISSN 09611290. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096112900080006X>

- [43] *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací* [online]. [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html

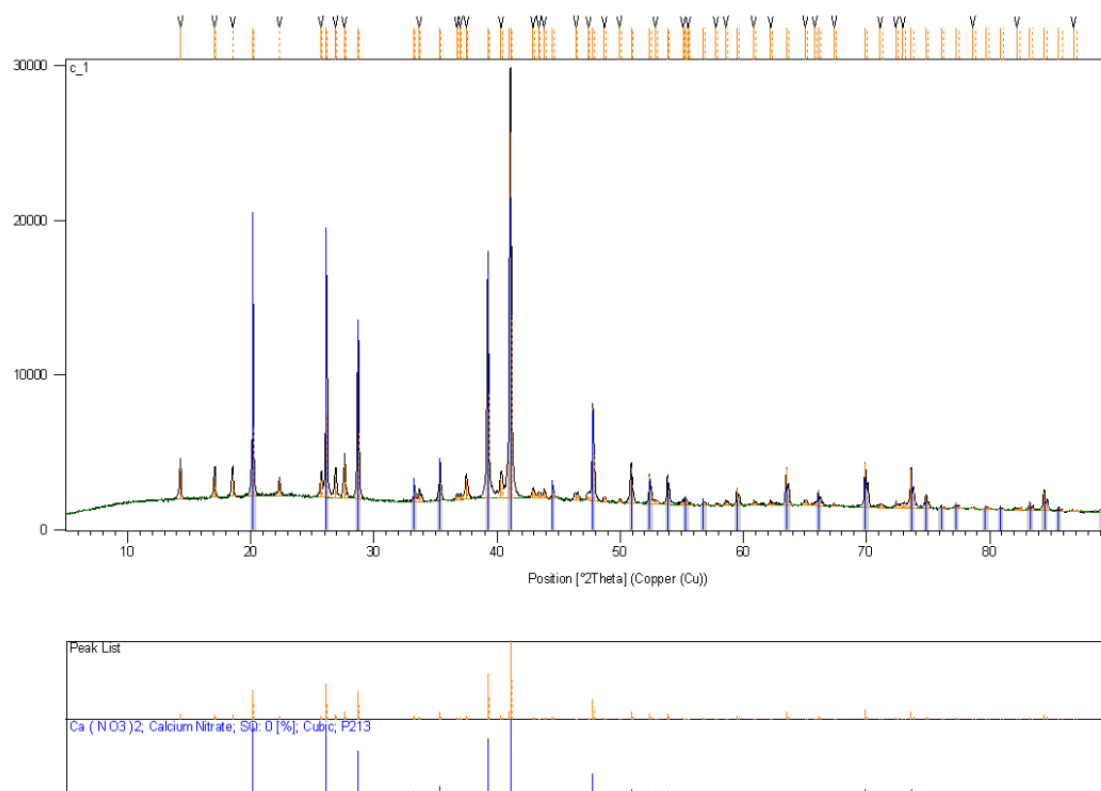
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

45S5 – označení bioaktivního skla vyvinutého Larrym Henchem
ATP – kyselina adenosintrifosforečná, zdroj energie pro buňku
DNA – deoxyribonukleová kyselina
DTA – diferenciální termogravimetrická analýza
FAP – fluoroapatit
HCA – hydroxyl–karboxyl apatit
MTA – kalciumsilikátový cement
MTT – (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2-5-difenyltetrazoliumbromid)
PE – polyethylen
PMMA – polymethylmethakrylát
PTFE – polytereafluoroethylen
PVA – polyvinylalkohol
RTG – rentgenové záření
SBF – simulovaná tělní tekutina
SEM – strukturní elektronová mikroskopie
TEOS – tetraethylorthosilikát
TEP – triethylfosforečnan
UHMW-PE – polyethylen s ultravysokou molekulovou hmotností
XRD – rentgenová difrakční analýza
ŽM – žárová mikroskopie

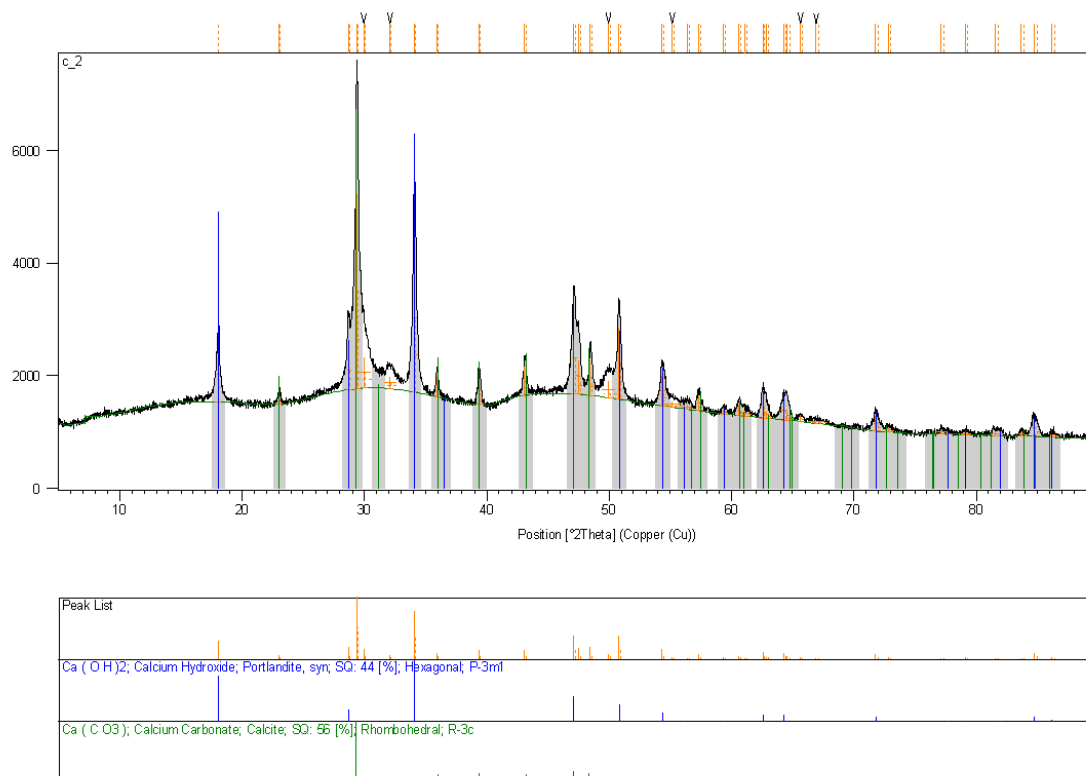
SEZNAM PŘÍLOH

- Obr. 1: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 bez úpravy pH
Obr. 2: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 bez úpravy pH
Obr. 3: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 bez úpravy pH
Obr. 4: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 bez úpravy pH
Obr. 5: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 bez úpravy pH
Obr. 6: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 bez úpravy pH
Obr. 7: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 při pH 3
Obr. 8: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 při pH 3
Obr. 9: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 při pH 3
Obr. 10: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 při pH 3
Obr. 11: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 při pH 3
Obr. 12: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 při pH 3
Obr. 13: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 při pH 7
Obr. 14: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 při pH 7
Obr. 15: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 při pH 7
Obr. 16: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 při pH 7
Obr. 17: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 při pH 7
Obr. 18: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 při pH 7
Obr. 19: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 při pH 10
Obr. 20: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 při pH 10
Obr. 21: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 při pH 10
Obr. 22: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 při pH 10
Obr. 23: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 při pH 10
Obr. 24: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 při pH 10
Obr. 25: Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku 1 po hydrataci
Obr. 26: Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku 3 po hydrataci
Obr. 27: Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku 5 po hydrataci

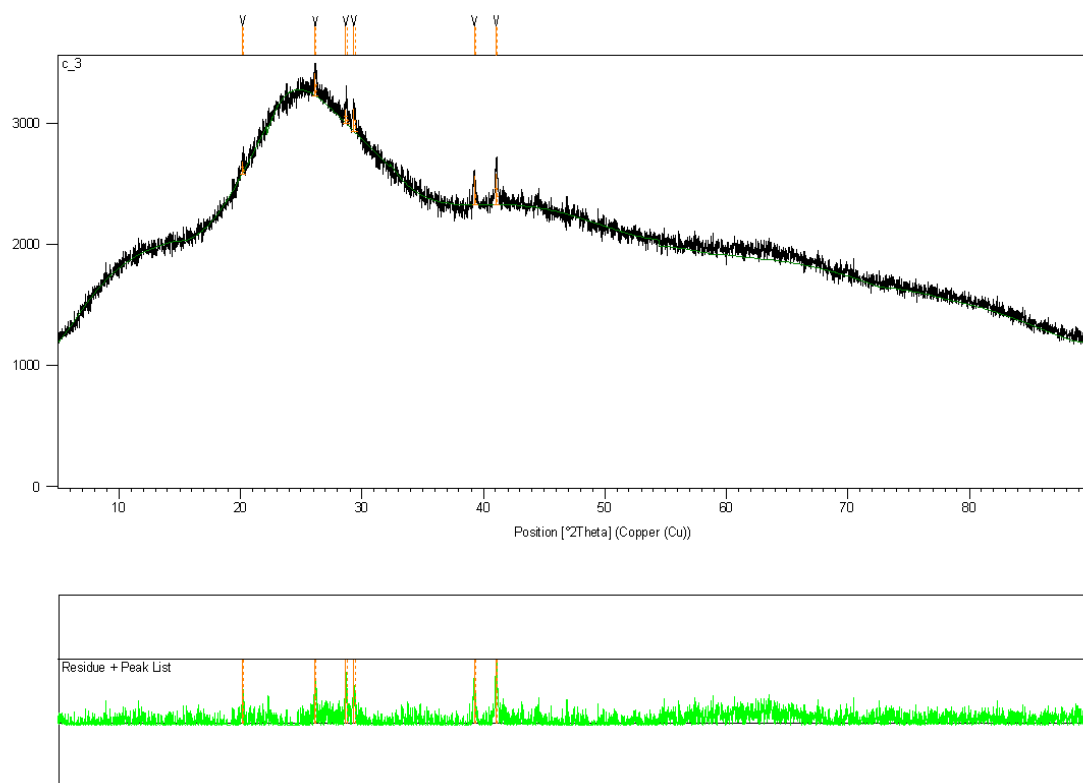
PŘÍLOHY



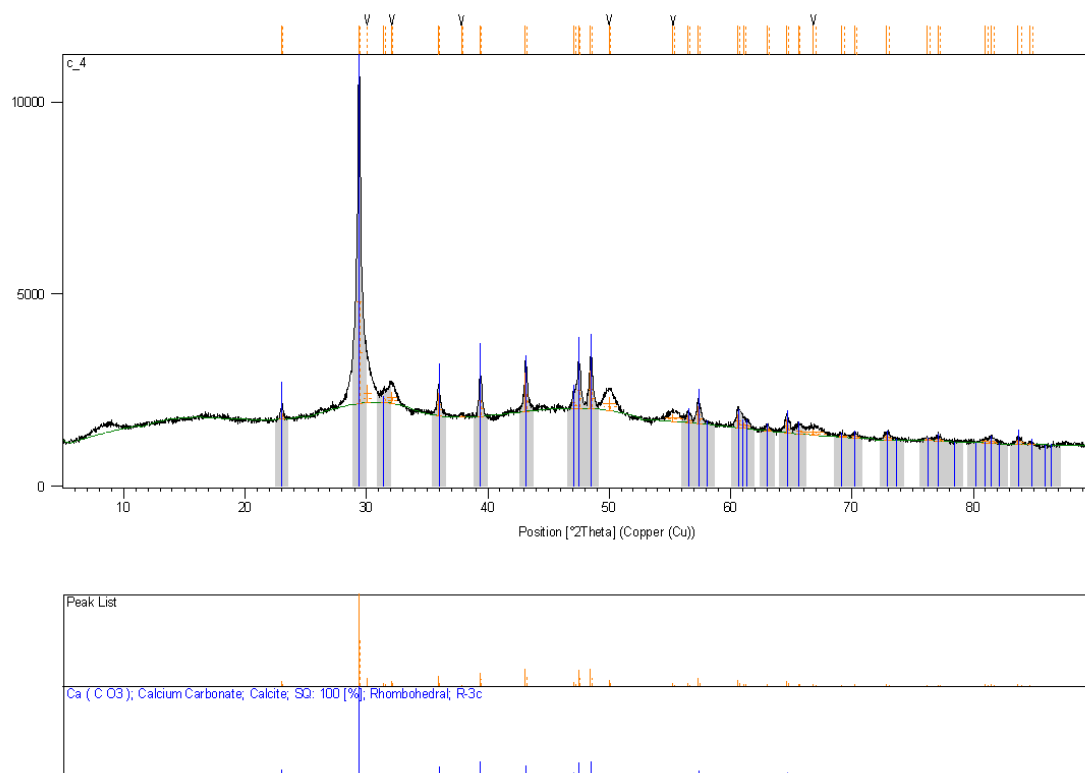
Obr. 1: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 bez úpravy pH



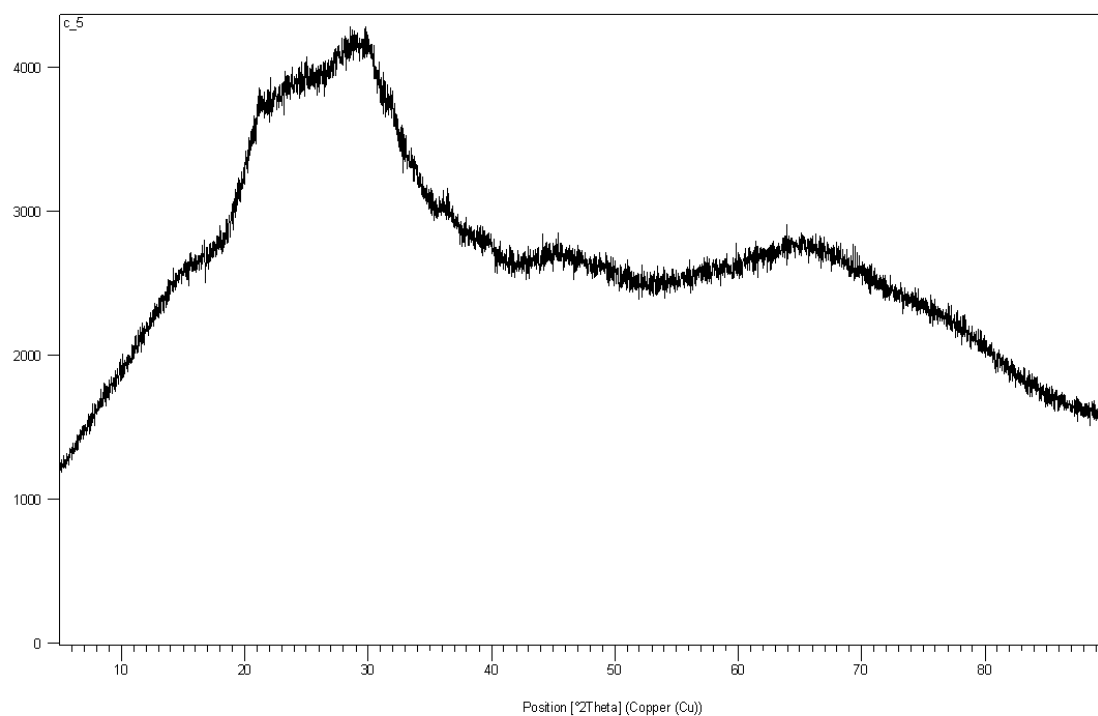
Obr. 2: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 bez úpravy pH



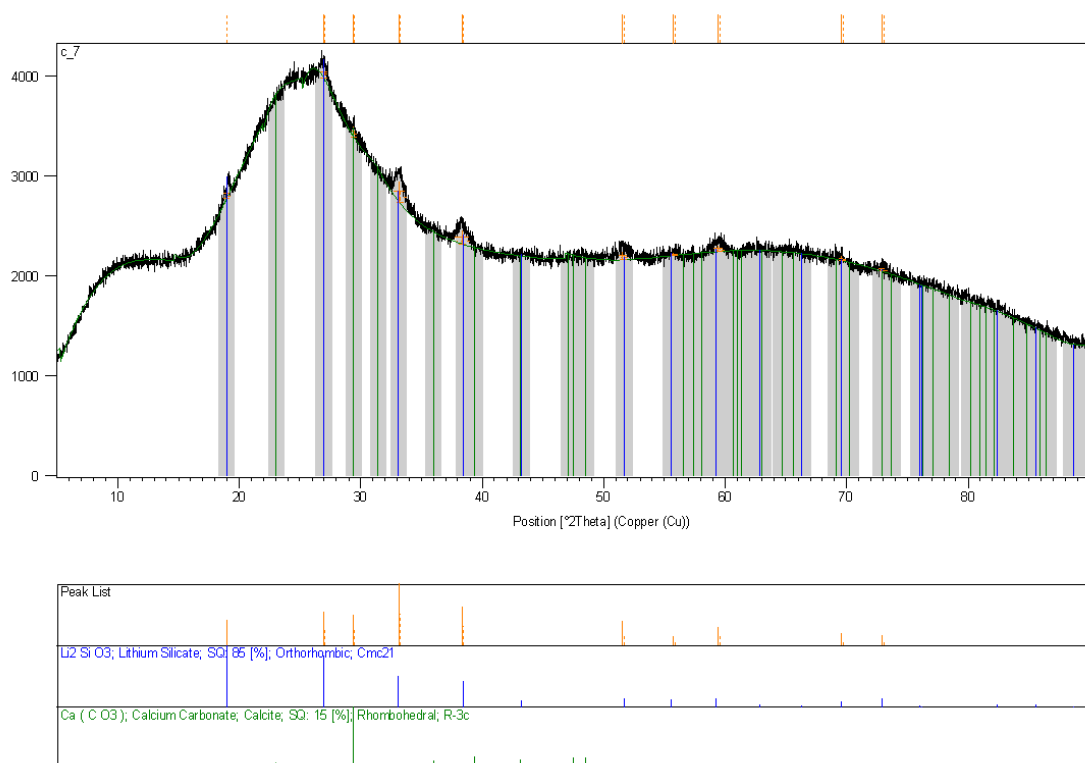
Obr. 3: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 bez úpravy pH



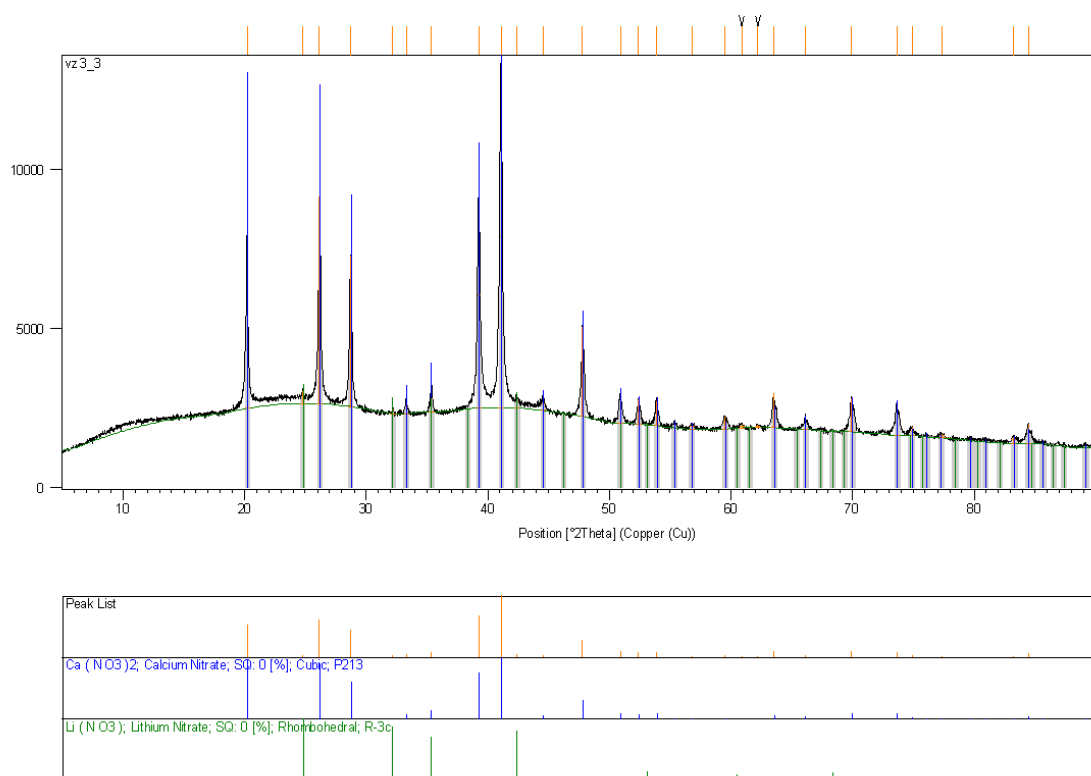
Obr. 4: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 bez úpravy pH



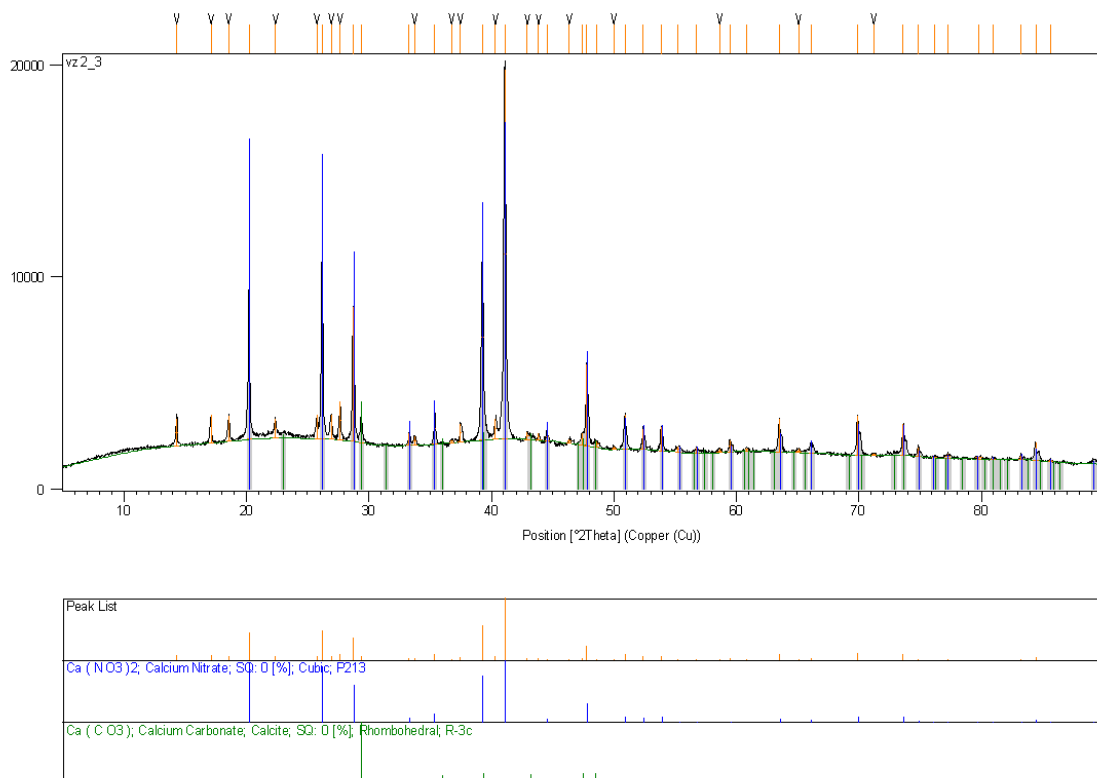
Obr. 5: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 bez úpravy pH



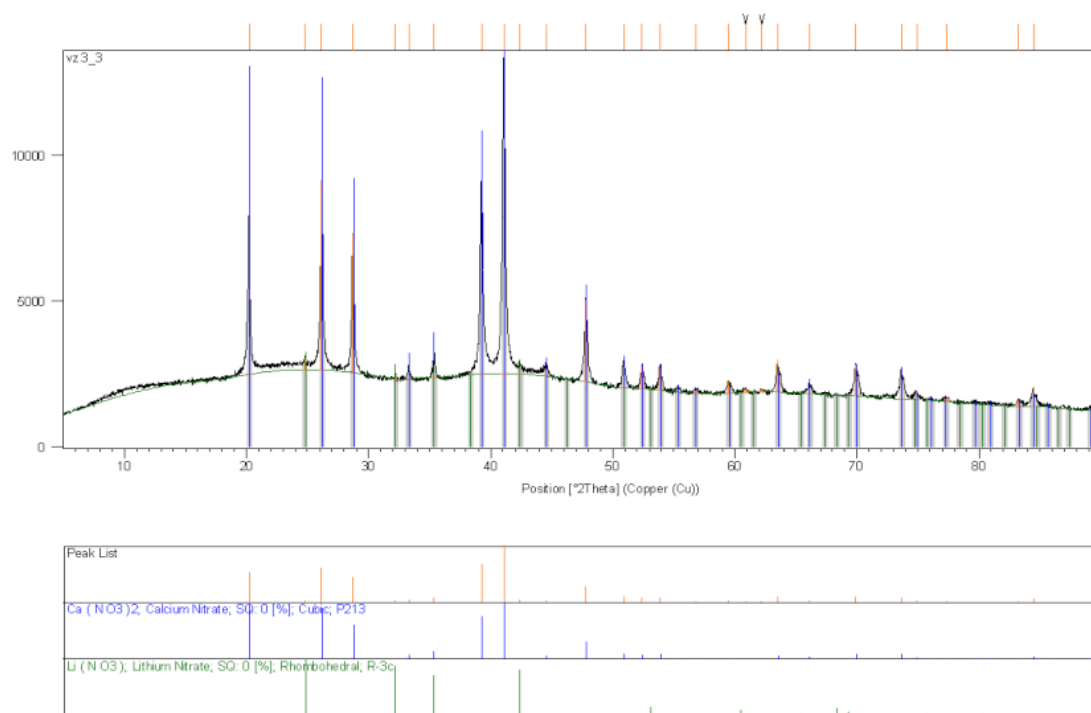
Obr. 6: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 bez úpravy pH



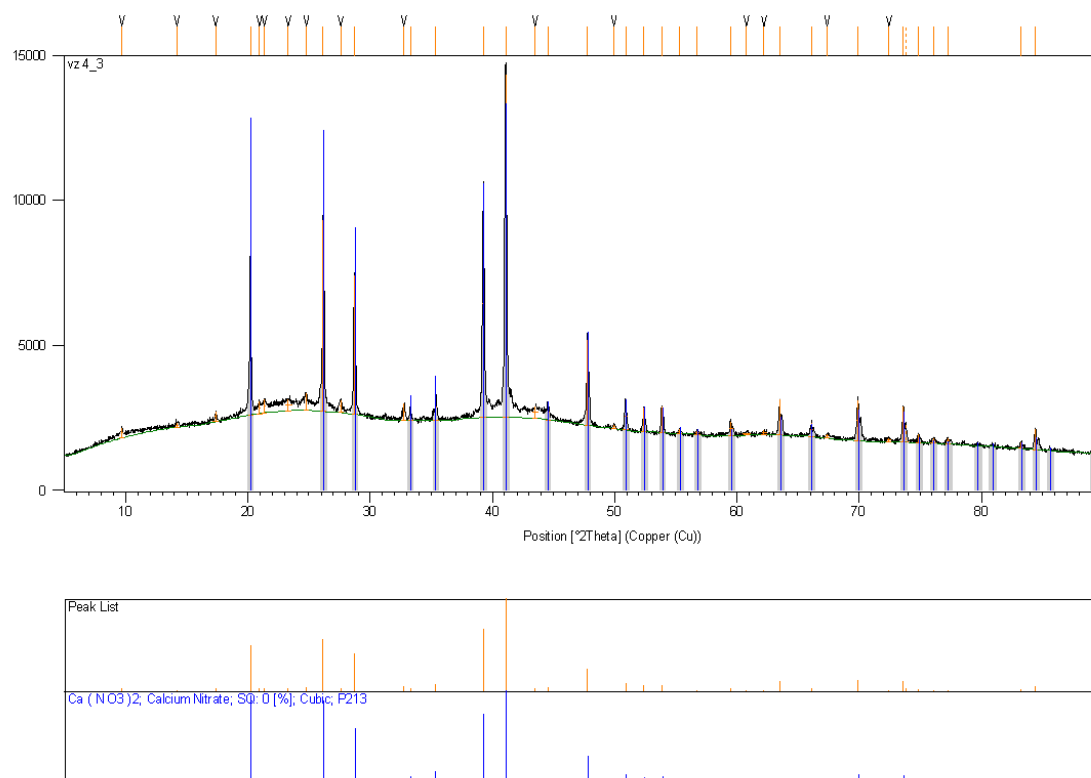
Obr. 7: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 při pH 3



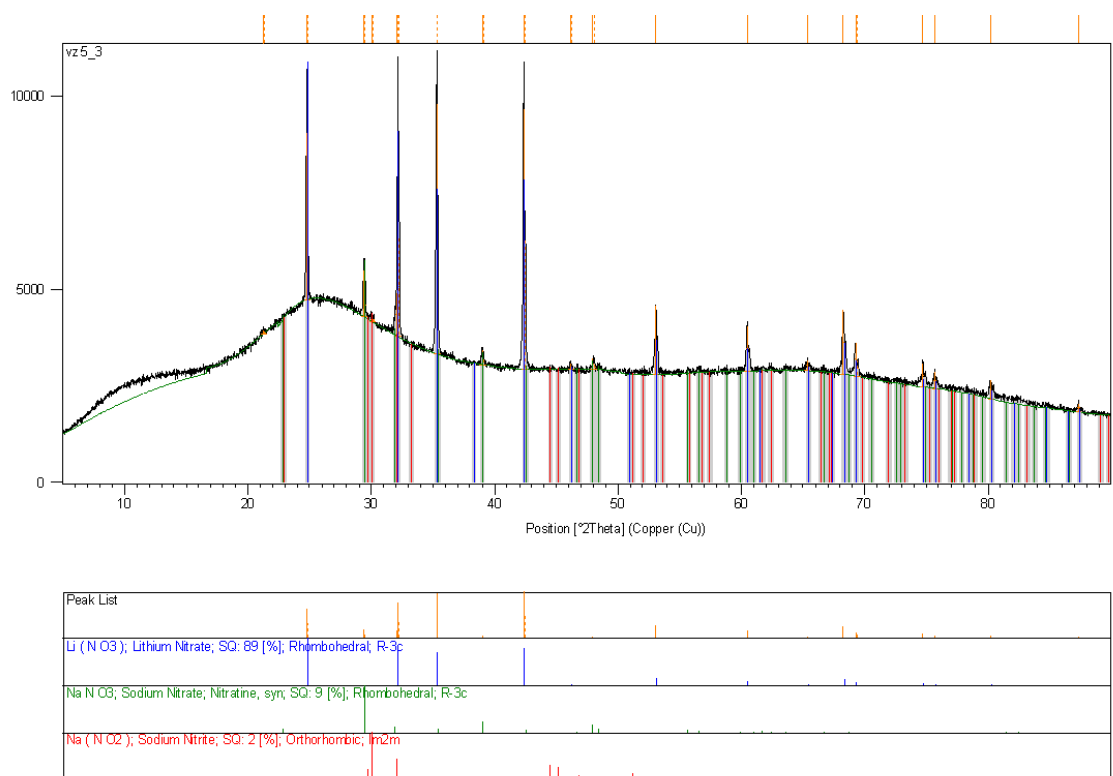
Obr. 8: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 při pH 3



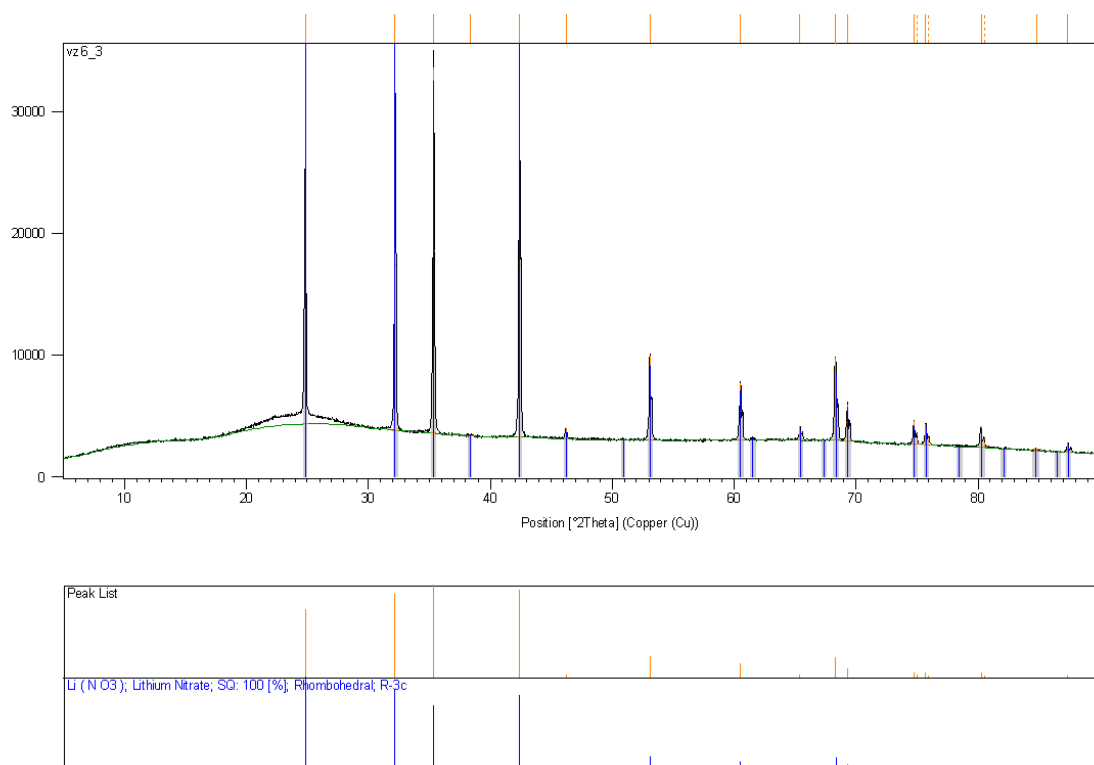
Obr. 9: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 při pH 3



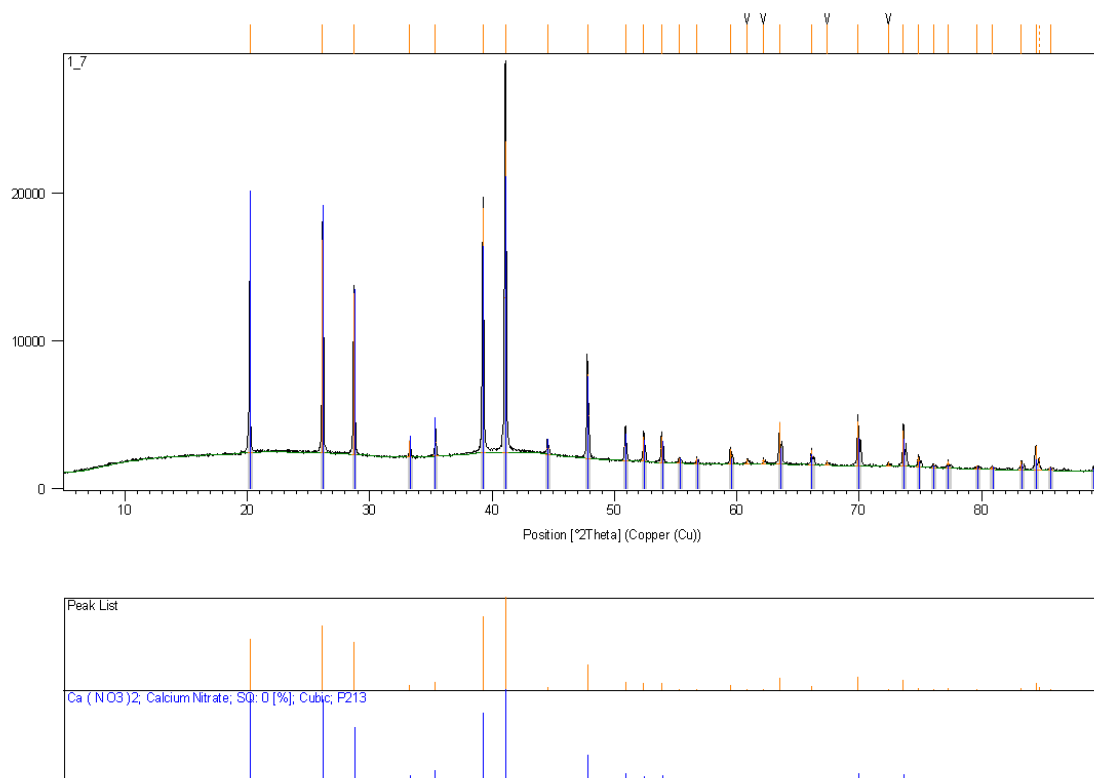
Obr. 10: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 při pH 3



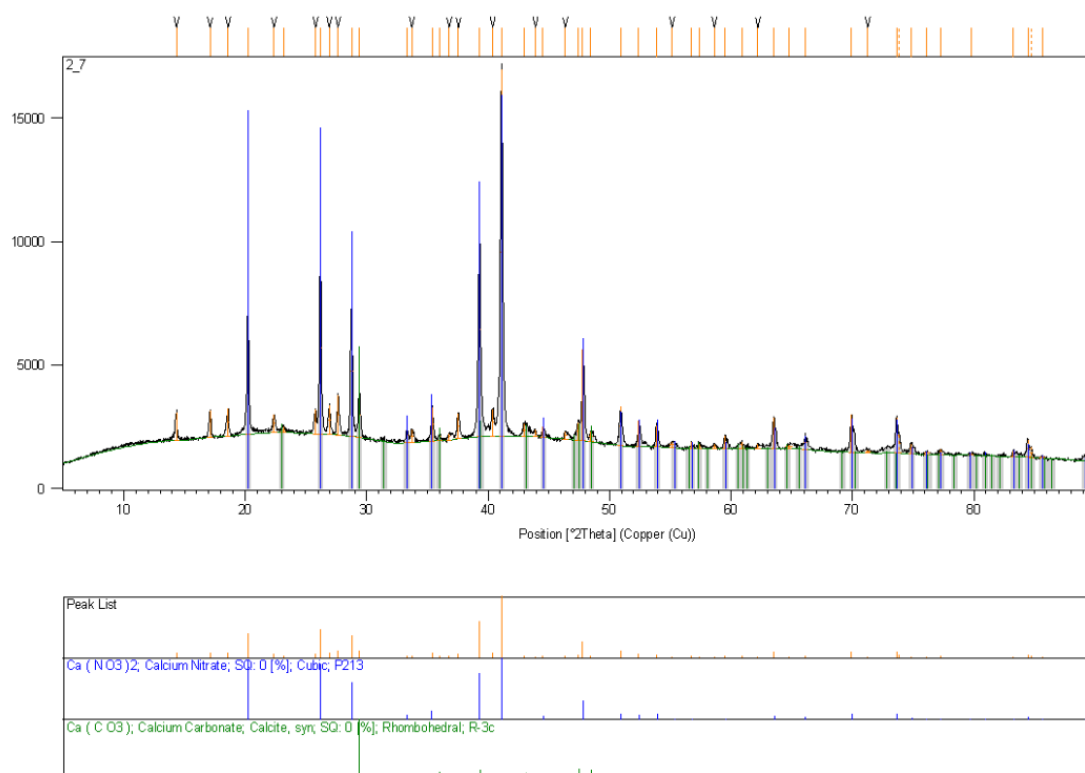
Obr. 11: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 při pH 3



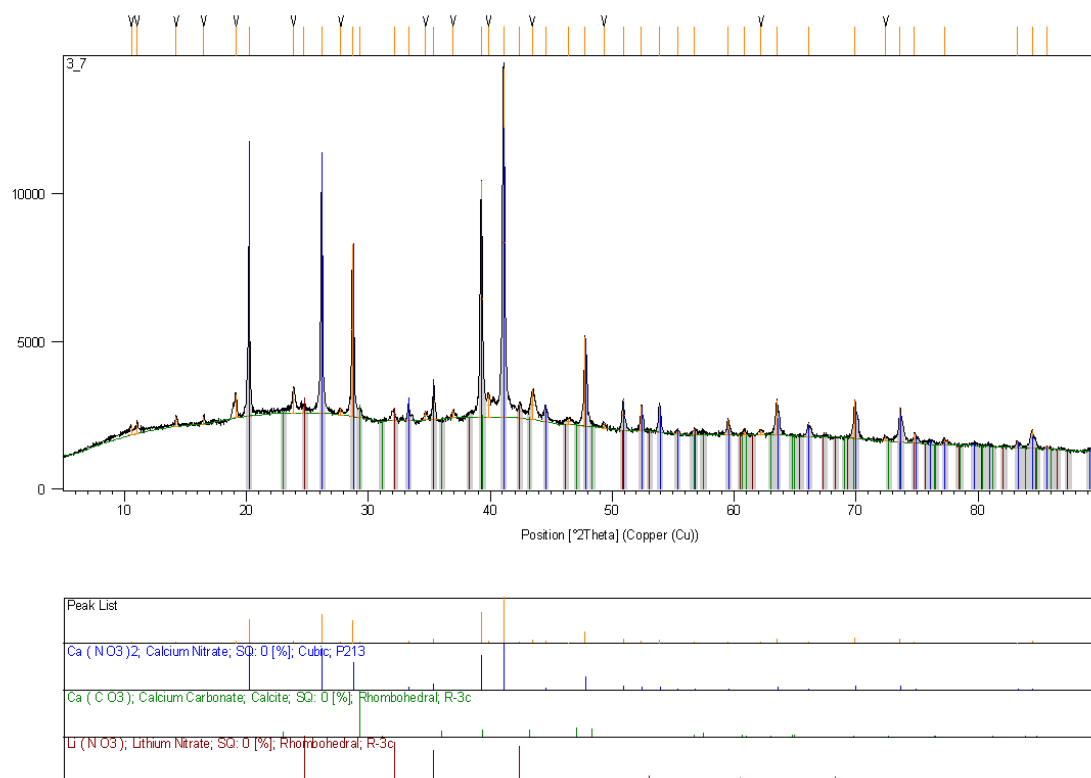
Obr. 12: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 při pH 3



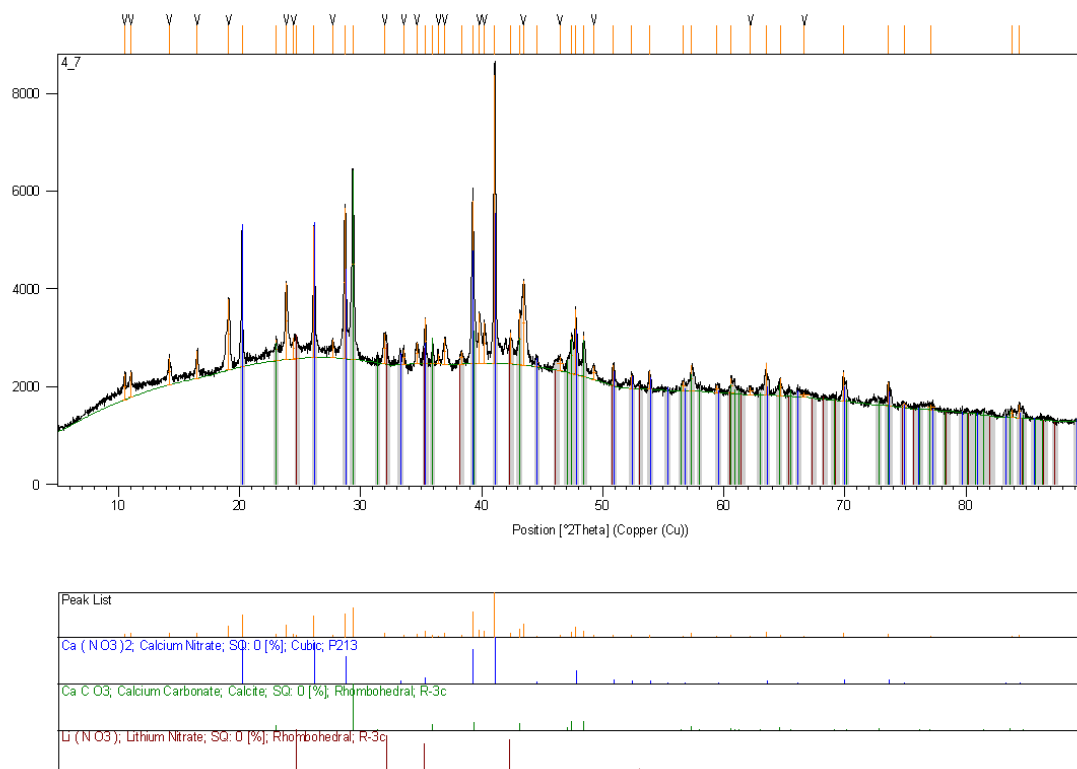
Obr. 13: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 při pH 7



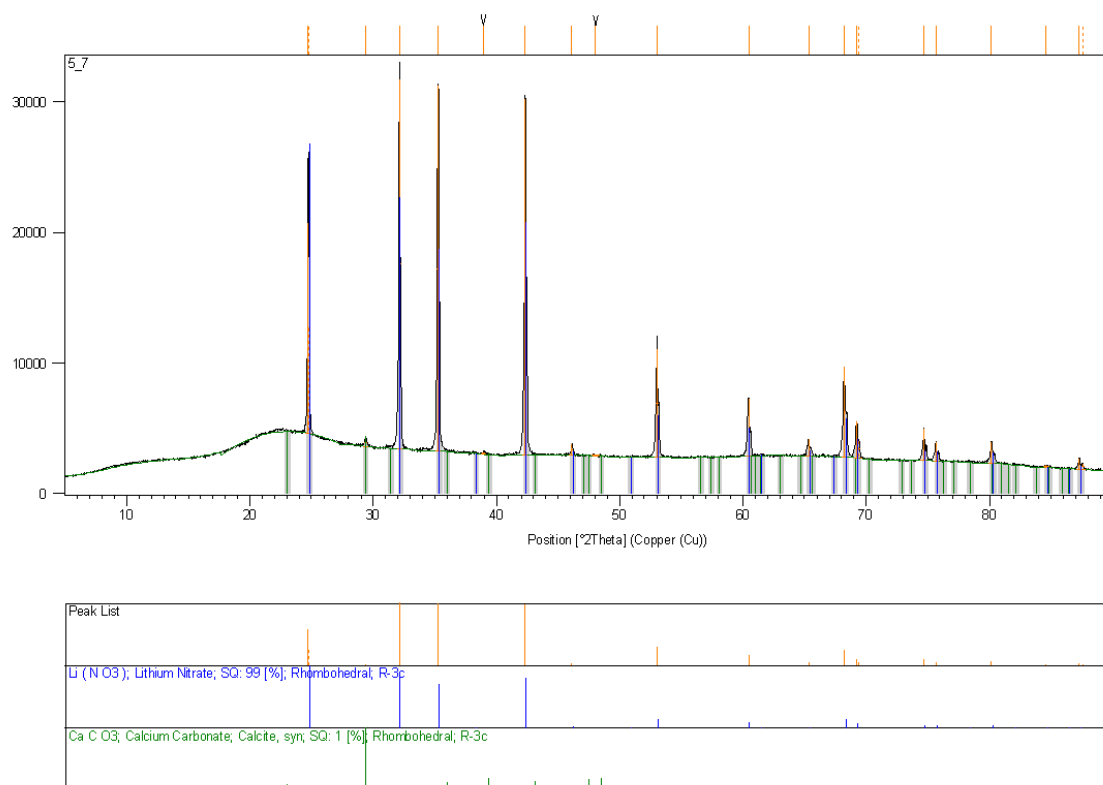
Obr. 14: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 při pH 7



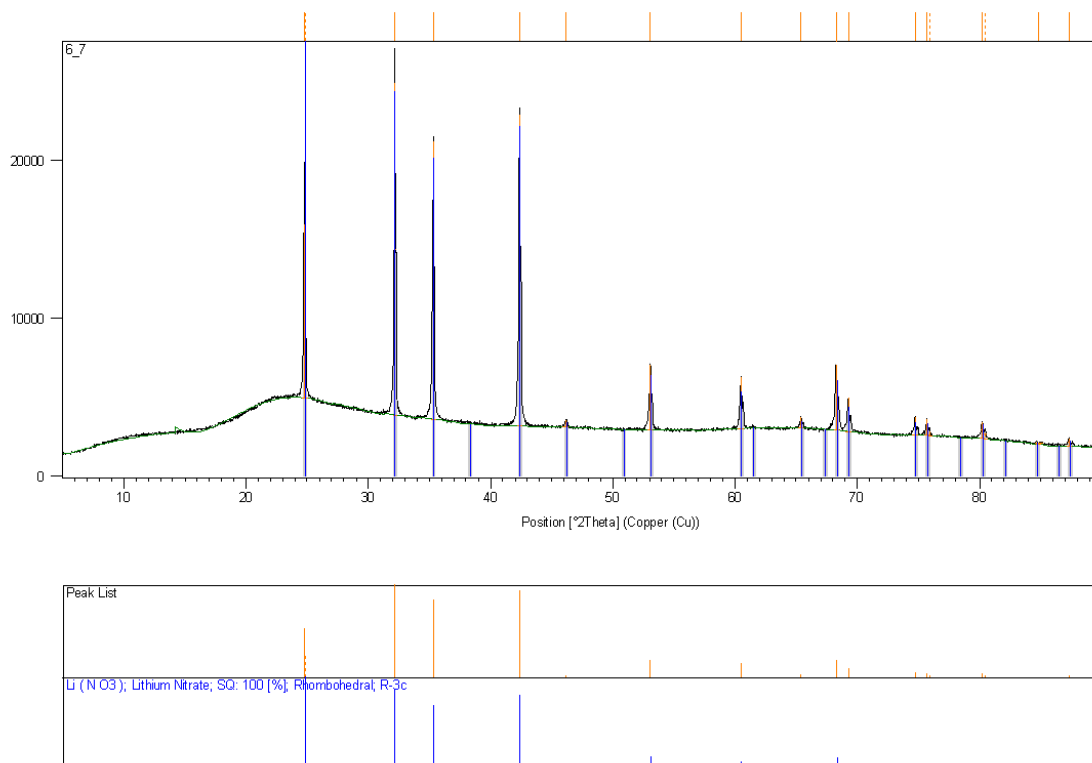
Obr. 15: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 při pH 7



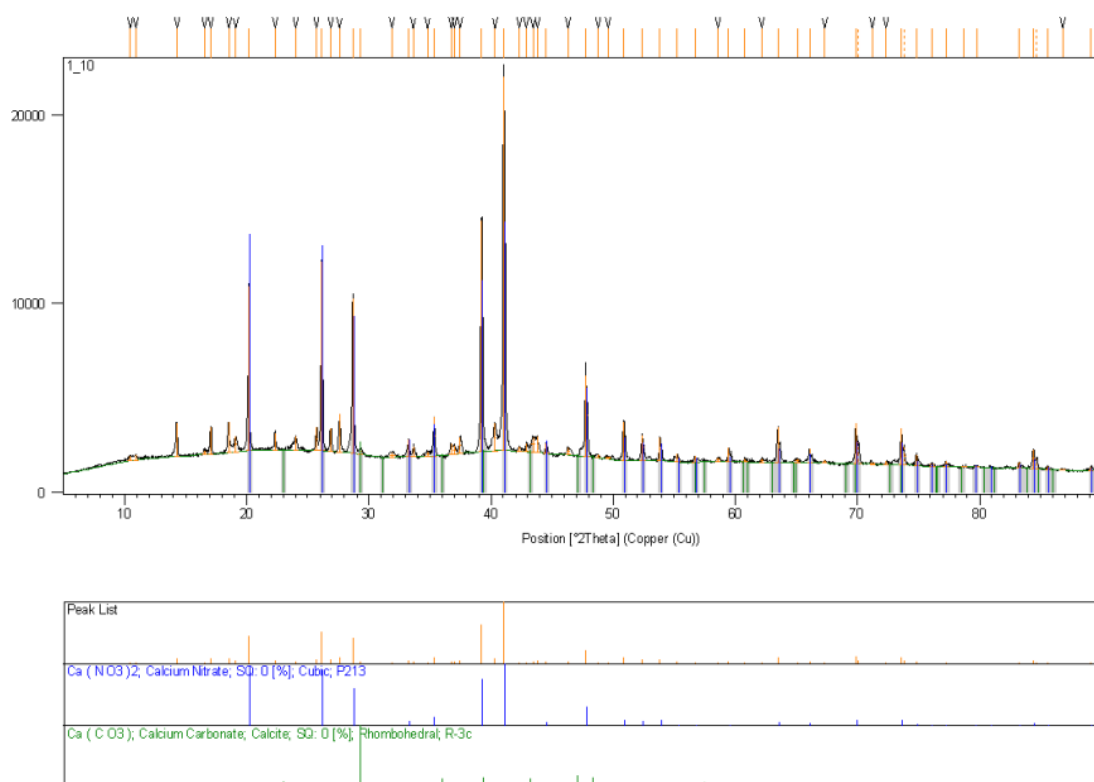
Obr. 16: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 při pH 7



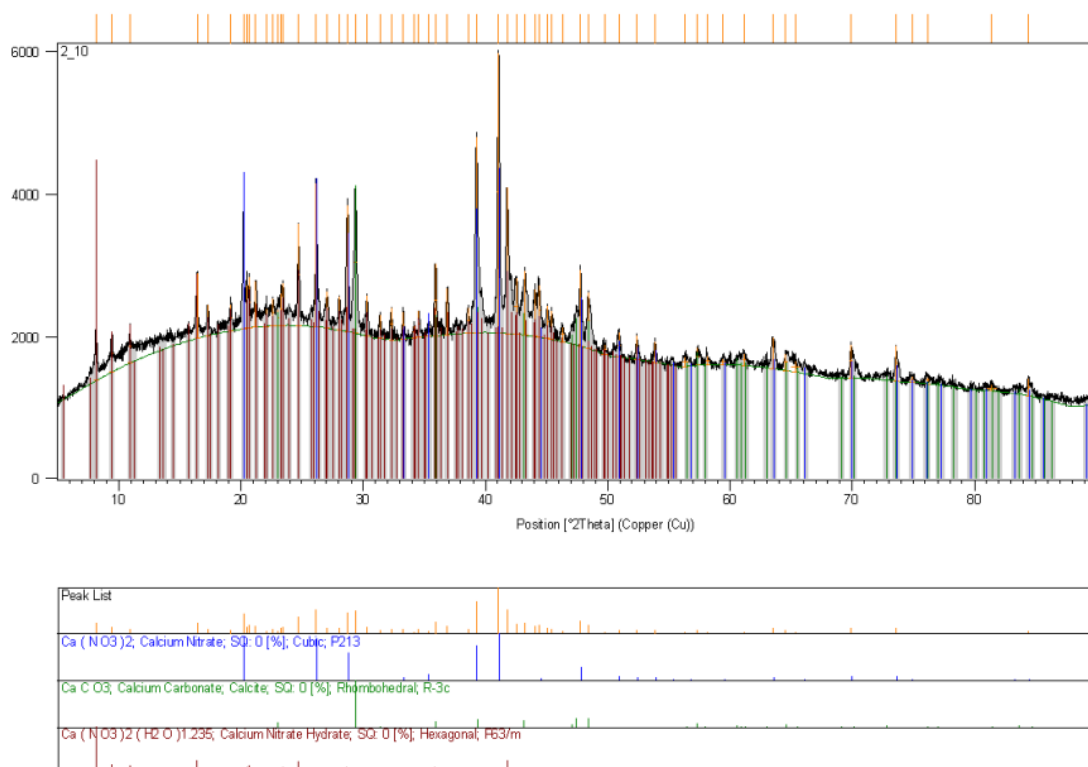
Obr. 17: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 při pH 7



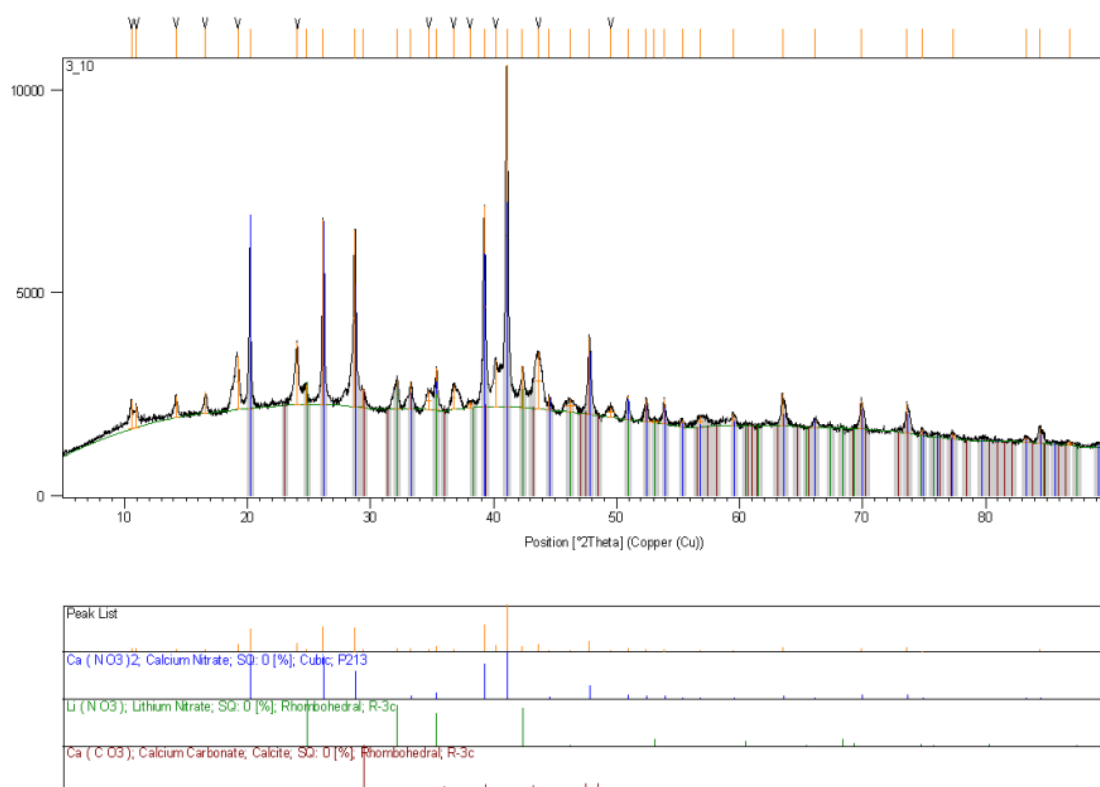
Obr. 18: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 při pH 7



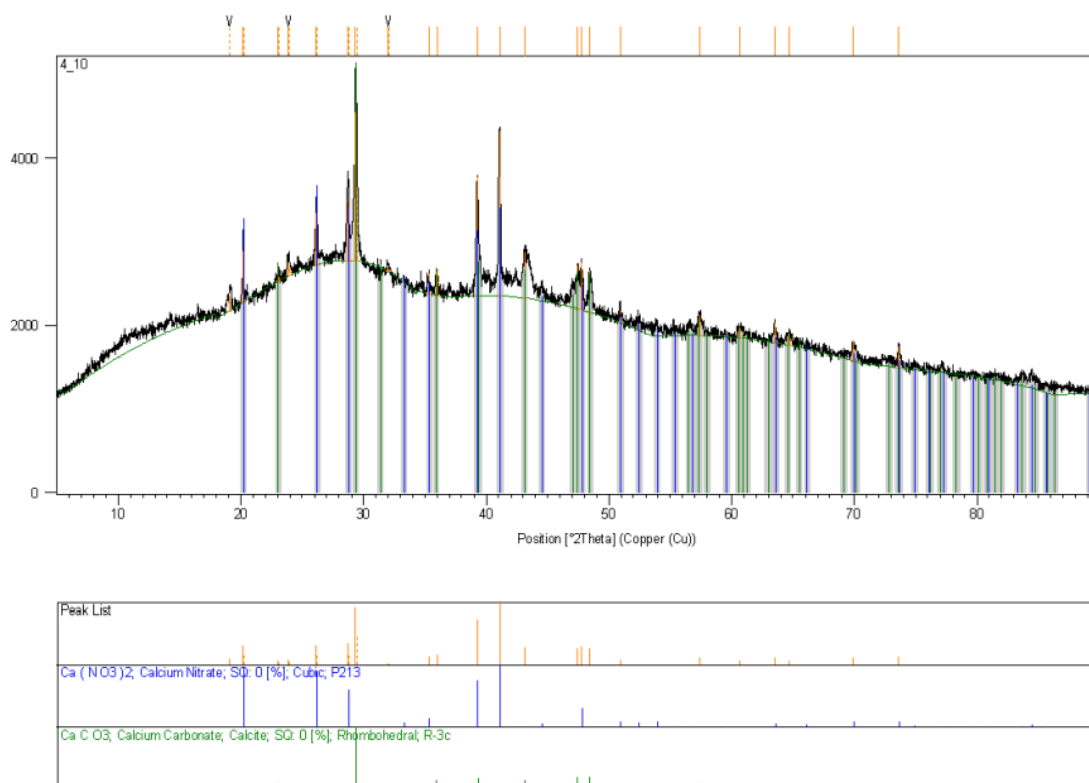
Obr. 19: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 1 při pH 10



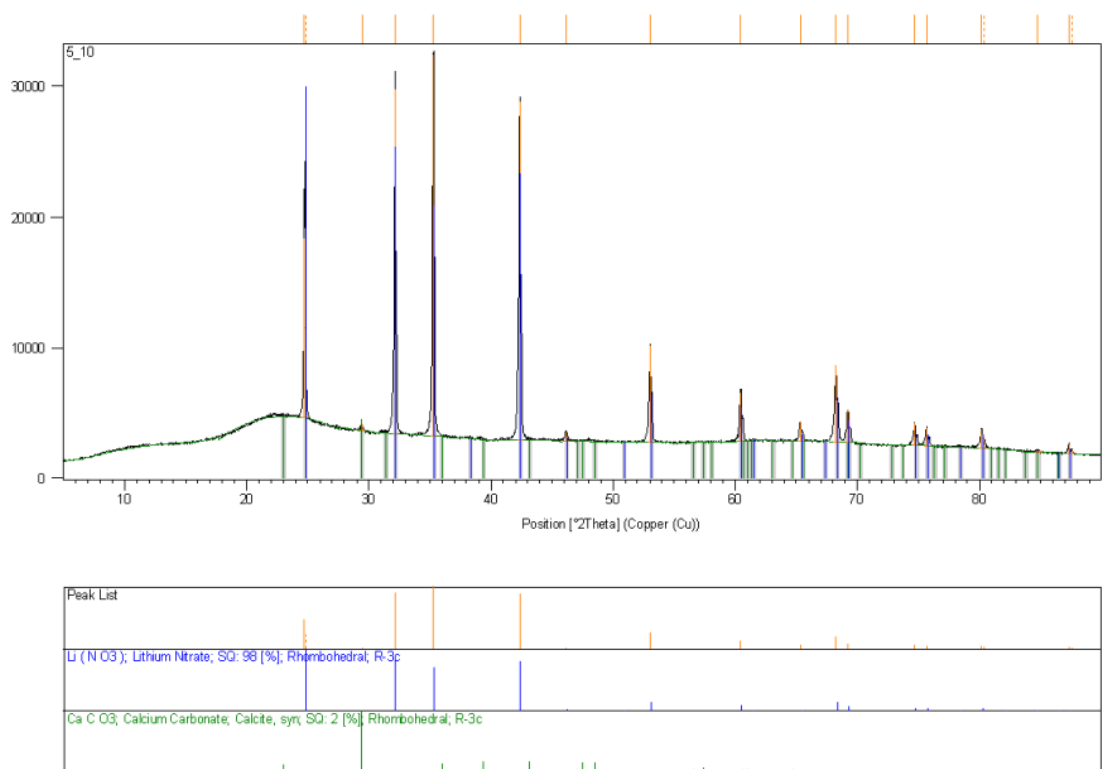
Obr. 20: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 2 při pH 10



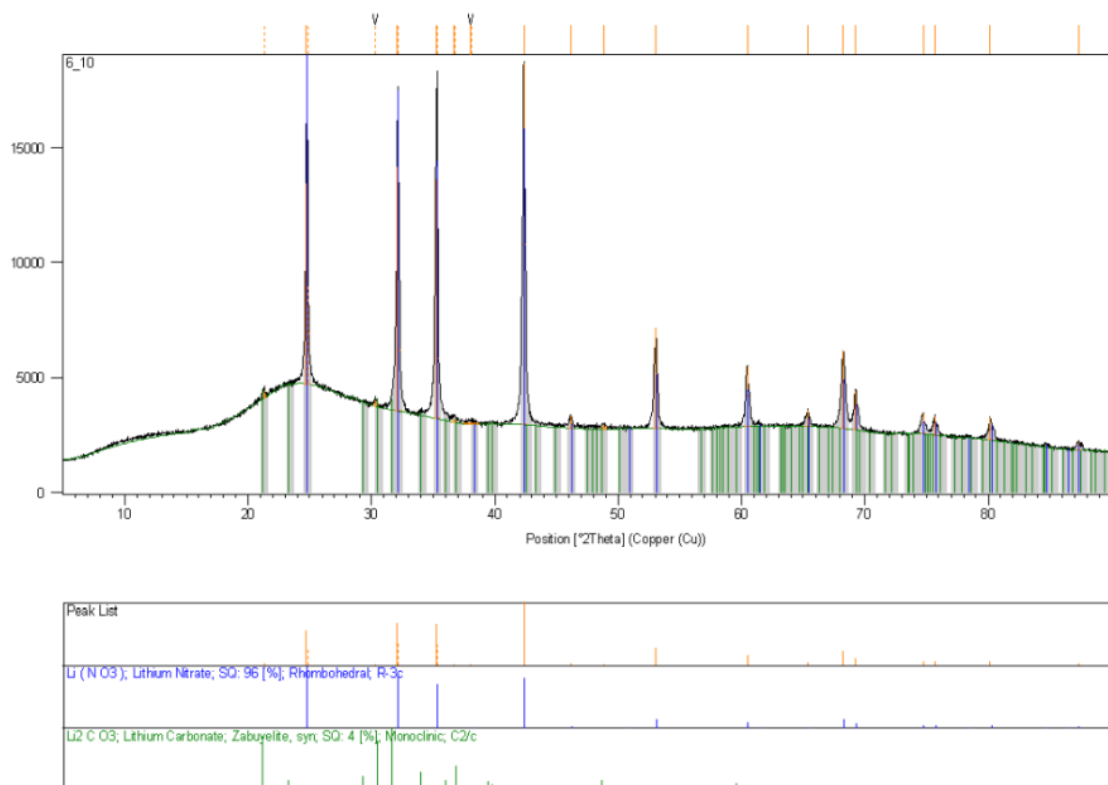
Obr. 21: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 3 při pH 10



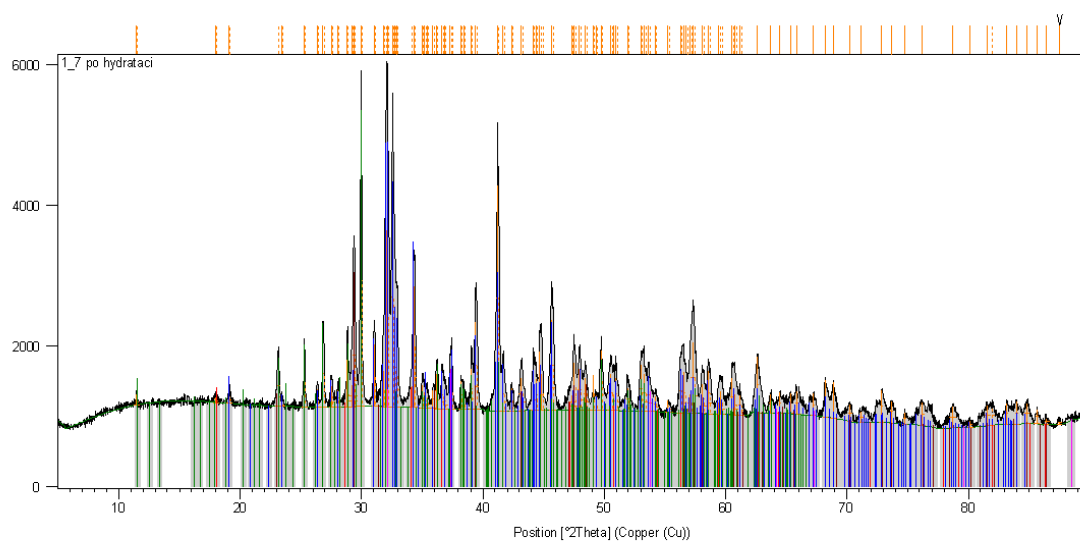
Obr. 22: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 4 při pH 10



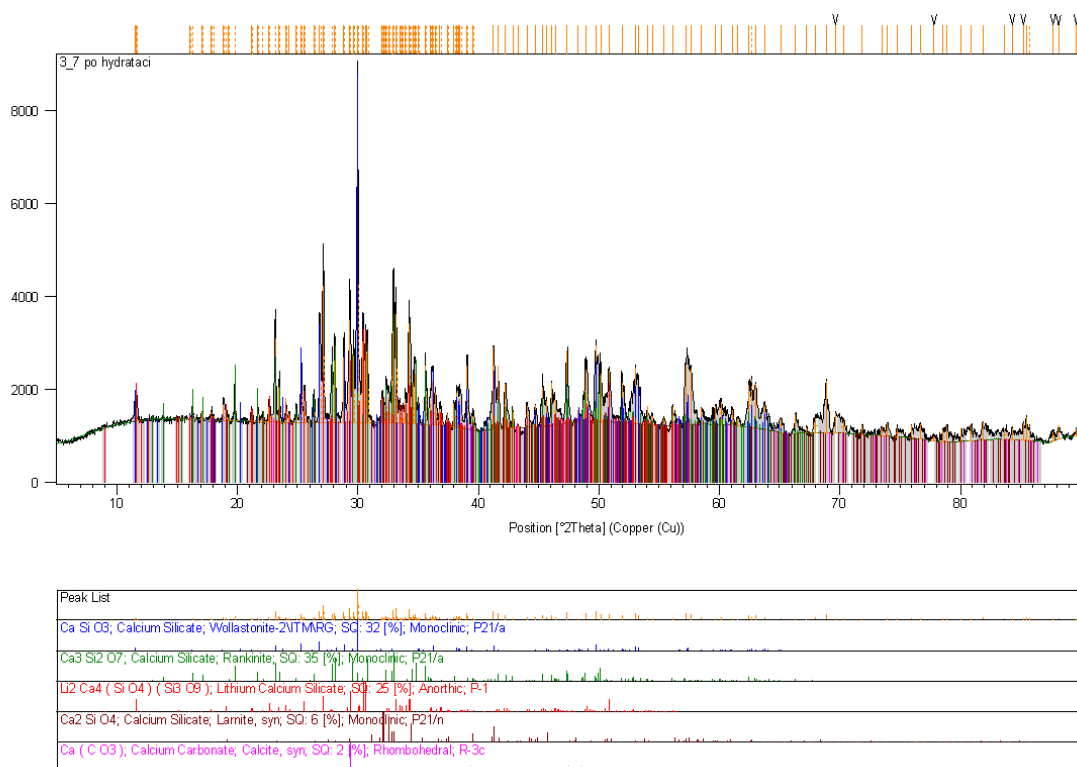
Obr. 23: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 5 při pH 10



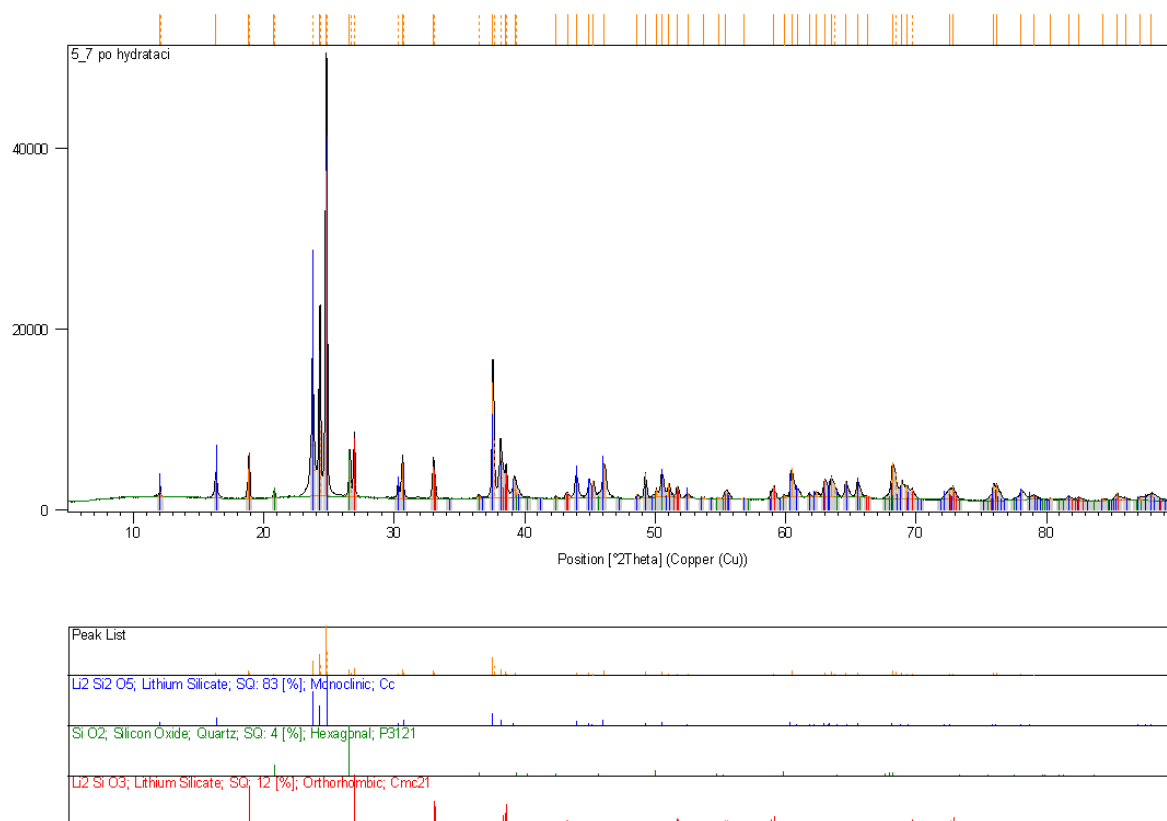
Obr. 24: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek 6 při pH 10



Obr. 25: Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku 1 po hydrataci



Obr. 26: Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku 3 po hydrataci



Obr. 27: Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku 5 po hydrataci